
BACHELORARBEIT

Herr
Simon Bauer

**Entwicklung und Validierung
eines galvanischen
Nickel-Phosphor-Elektrolyten**

Mittweida, 2014

BACHELORARBEIT

Entwicklung und Validierung eines galvanischen Nickel-Phosphor-Elektrolyten

Autor:

Herr

Simon Bauer

Studiengang:

Maschinenbau (B. Eng.)

Seminargruppe:

MB11wO-B

Erstprüfer:

Prof. Dr. rer. nat. Frank Köster

Zweitprüfer:

Dipl.-Ing. (FH) Christian Grieger

Einreichung:

Mittweida, 12.09.2014

Verteidigung/Bewertung:

Mittweida, 2014

BACHELOR THESIS

Processing and validation of a galvanic nickel-phosphorus- electrolyte

author:

Mr

Simon Bauer

course of studies:

Mechanical Engineering (B. Eng.)

seminar group:

MB11wO-B

first examiner:

Prof. Dr. rer. nat. Frank Köster

second examiner:

Dipl.-Ing. (FH) Christian Grieger

submission:

Mittweida, 12.09.2014

defence/ evaluation:

Mittweida, 2014

Bibliografische Beschreibung:

Bauer, Simon:

Entwicklung und Validierung eines galvanischen Nickel-Phosphor-Elektrolyten.

- 2014. - X, 42, vii S.

Mittweida, Hochschule Mittweida, Fakultät Maschinenbau, Bachelorarbeit,
2014

Referat:

Die Arbeit befasst sich mit der Entwicklung und Validierung eines galvanischen Nickel-Phosphor-Elektrolyten. Grundlage bildet der Glanznickelelektrolyt BECE NICORSIT EPG, welcher mit Hilfe von Phosphonsäure oder Natriumhypophosphit modifiziert wird. Die galvanisch abgeschiedenen Schichten werden anschließend mit anderen zur Verfügung gestellten Schichten bezüglich Härte, Verschleiß und Korrosion vergleichend ausgewertet. Weiterhin soll das Härte- und Verschleißverhalten nach einer thermischen Nachbehandlung charakterisiert werden.

Inhalt

| | |
|--|------------|
| Inhalt | I |
| Abbildungsverzeichnis | IV |
| Tabellenverzeichnis | VI |
| Abkürzungsverzeichnis | VII |
| Verwendete Variablen..... | X |
| 1 Einleitung..... | 1 |
| 1.1 Motivation..... | 1 |
| 1.2 Aufgabenstellung..... | 2 |
| 2 Grundlagen | 4 |
| 2.1 Chemisch Nickel..... | 4 |
| 2.2 Galvanische Abscheidung | 6 |
| 2.2.1 Galvanisch Nickel-Phosphor..... | 7 |
| 2.3. Dispersionsschichten..... | 8 |
| 3 Experimentelles..... | 9 |
| 3.1 Verwendete Chemikalien und Materialien..... | 9 |
| 3.1.1 Arbeitsschutz | 11 |
| 3.2 Tempern..... | 11 |
| 3.3 Entwicklung des galvanischen NiP-Elektrolyten..... | 12 |
| 3.3.1 Versuchsaufbau | 12 |
| 3.3.2 Versuchsablauf..... | 12 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 3.4 | <i>Chemisch-Nickel-Abscheidung</i> | 14 |
| 3.5 | <i>Röntgenfluoreszenzspektroskopie</i> | 15 |
| 3.6 | <i>Verschleißmessung</i> | 16 |
| 3.7 | <i>Härteprüfung</i> | 18 |
| 3.8 | <i>Korrosionsprüfung</i> | 19 |
| 4 | Auswertung | 20 |
| 4.1 | <i>Untersuchungen an modifizierten Nickelelektrolyten</i> | 20 |
| 4.1.1 | Ergebnisse der Screening-Versuche | 20 |
| 4.1.2 | Galvanische NiP-Abscheidung auf Basis von Phosphonsäure | 24 |
| 4.2 | <i>Ergebnisse der Verschleißmessung</i> | 29 |
| 4.2.1 | Galvanische Schichten | 29 |
| 4.2.2 | Chemisch-Nickel-Dispersionsschichten | 30 |
| 4.2.3 | Chemisch-Nickel-Legierungen | 32 |
| 4.3 | <i>Ergebnisse der Härtemessungen</i> | 34 |
| 4.3.1 | Galvanische Schichten | 34 |
| 4.3.2 | Chemisch-Nickel-Dispersionsschichten | 36 |
| 4.3.3 | Chemisch-Nickel-Legierungen | 37 |
| 4.4 | <i>Auswertung des Korrosionsverhaltens</i> | 39 |
| 5 | Zusammenfassung | 41 |
| | Literatur | i |
| | Anlagen | ii |
| | Anlagen, Teil 1 | iii |
| | Anlagen, Teil 2 | iv |
| | Anlagen, Teil 3 | v |

| | |
|---|------------|
| Anlagen, Teil 4 | vi |
| Selbstständigkeitserklärung..... | vii |

Abbildungsverzeichnis

| | |
|---------------|--|
| Abbildung 1: | Schichtdickenverteilung elektrolytisch und chemisch abge- schiedener Schichten |
| Abbildung 2: | Typischer Temperaturverlauf beim Tempern |
| Abbildung 3: | Beschichtungsablauf beim Chemisch-Nickel-Prozess, a) für verkupferte Ronden, b) für Stahlbleche |
| Abbildung 4: | Prinzip der RFA |
| Abbildung 5: | Typisches Kalottenschleifbild in einer Schicht |
| Abbildung 6: | Normgerechter Härteeindruck |
| Abbildung 7: | Nicht normgerechter Härteeindruck |
| Abbildung 8: | Schematischer Ablauf der Beschichtung bei galvanischem NiP |
| Abbildung 9: | Schichtdicke bei Temperaturen von 45°C/60°C und bei 2A/dm ² , pH-1, 10g/l Phosphonsäure, VS-Vorderseite-, Rück- seite des Bleches |
| Abbildung 10: | Schichtdicke bei Temperaturen von 45°C/60°C und 5A/dm ² , pH-1, 10g/l Phosphonsäure |
| Abbildung 11: | Phosphorgehalt bei einer Konzentration von 10g/l und 20g/l Phosphonsäure |
| Abbildung 12: | Phosphorgehalt in Abhängigkeit der Stromdichte bei pH-1, 60°C und 20g/l Phosphonsäure |
| Abbildung 13: | Abhängigkeit der Schichtdicke von der Beschichtungsdauer |
| Abbildung 14: | Phosphorgehalt bei einer Stromdichte von 1/Adm ² bei unter- schiedlichen Beschichtungszeiten |

| | |
|---------------|--|
| Abbildung 15: | Schichtdicke bei einer Stromdichte von 1A/dm^2 |
| Abbildung 16: | Schichtdicke bei einer Stromdichte von 1A/dm^2 und 15g/l Phosphonsäure unter Zugabe von Leveler und Brightener |
| Abbildung 17: | Phosphorgehalt bei einer Stromdichte von 1A/dm^2 |
| Abbildung 18: | Schichtdicke bei 3A/dm^2 und 20g/l Phosphonsäure |
| Abbildung 19: | Phosphorgehalt bei 3A/dm^2 und 20g/l Phosphonsäure |
| Abbildung 20: | Härtewerte der Dispersionsschichten vor und nach der thermischen Nachbehandlung |

Tabellenverzeichnis

| | |
|-------------|--|
| Tabelle 1: | Unternehmen und Schichten |
| Tabelle 2: | Einfluss der Prozessparameter auf den Phosphorgehalt |
| Tabelle 3: | Allgemeine Eigenschaften üblicher NiP-Dispersionen |
| Tabelle 4: | Verwendete Proben und Verwendungszweck |
| Tabelle 5: | Verwendete Chemikalien |
| Tabelle 6: | Prüfplan für die Beschichtung mit Phosphonsäure |
| Tabelle 7: | Prüfplan für die Beschichtung mit Natriumhypophosphit |
| Tabelle 8: | Versuchsreihe mit unterschiedlicher Konzentration, x steht je Versuchsreihe für 5g/l, 10g/l, 15g/l und 20g/l Phosphonsäure |
| Tabelle 9: | Ermittelte Verschleißrate galvanisch abgeschiedener Schichten vor der Wärmebehandlung |
| Tabelle 10: | Ermittelte Verschleißrate galvanisch abgeschiedener Schichten nach der Wärmebehandlung |
| Tabelle 11: | Ermittelte Verschleißrate von Dispersionsschichten vorm dem Tempern |
| Tabelle 12: | Ermittelte Verschleißrate von Dispersionsschichten nach der Wärmebehandlung |
| Tabelle 13: | Ermittelte Verschleißrate von Chemisch-Nickel-Legierungen vor der Wärmebehandlung |
| Tabelle 14: | Ermittelte Verschleißrate von Chemisch-Nickel-Legierungen nach der Wärmebehandlung |

| | |
|-------------|--|
| Tabelle 15: | Mindestschichtdicke der Ronden |
| Tabelle 16: | Härtewerte galvanisch abgeschiedener Schichten vor der Wärmebehandlung bei Schichtdicken von 10µm |
| Tabelle 17: | Härtewerte galvanisch abgeschiedener Schichten nach der Wärmebehandlung bei Schichtdicken von 10µm |
| Tabelle 18: | Härtewerte chemisch abgeschiedener Nickel-Legierungen vor der Wärmebehandlung |
| Tabelle 19: | Härtewerte chemisch abgeschiedener Nickel-Legierungen nach der Wärmebehandlung |
| Tabelle 20: | Ergebnisse der Korrosionsprüfung an Winkelblechen mit Schichtdicken von ca. 10µm |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|----------------------------------|------------------------|
| NiP | Nickel-Phosphor |
| H ₃ PO ₃ | Phosphonsäure |
| NaH ₂ PO ₂ | Natriumhypophosphit |
| PTFE | Polytetrafluorethylen |
| SiC | Siliziumcarbid |
| B ₄ C | Borcarbid |
| HV | Härtewert nach Vickers |
| MTO | Metal-Turn-Over |
| H ₂ O | Wasser |
| NiSO ₄ | Nickel(II)-sulfat |
| Ni | Nickel |
| SO ₄ ²⁻ | Sulfat-Anion |
| NaH ₂ PO ₃ | Natriumorthophosphit |
| H | Wasserstoff |
| P | Phosphor |
| NaOH | Natriumhydroxid |
| Me | Metall |
| e | Elektron |
| O | Sauerstoff |
| hBN | hexagonales Bornitrid |
| DI-Wasser | Deionisiertes Wasser |
| NiCl ₂ | Nickelchlorid |

| | |
|--------------------------------|--|
| H ₃ BO ₃ | Borsäure |
| Ethanol | C ₂ H ₅ OH |
| HCL | Salzsäure |
| Pd | Palladium |
| H ₂ SO ₄ | Schwefelsäure |
| NH ₃ | Ammoniak |
| Min | Minimum |
| Max | Maximum |
| RFA | Röntgenfluoreszenzanalytik |
| NSS | neutral salt spray = neutraler Salzsprühtest |
| VS | Vorderseite |
| RS | Rückseite |
| S | Schichtdicke |
| Min | Minuten |
| NH | Natriumhypophosphit |
| PS | Phosphonsäure |
| galNiP | galvanisch Nickel-Phosphor |
| cheNiP | chemisch Nickel-Phosphor |
| h | Stunden |
| kp | Kilopond |

Verwendete Variablen

| | | |
|---------------|----------------------------|--|
| T | Temperatur | [°C] |
| c | Konzentration | [g/l] |
| \vec{j} | Stromdichte | [A/dm ²] |
| S | Schichtdicke | [μm] |
| V_r | Verschleißrate | [m ³ /(m•N)•10 ⁻¹⁵] |
| $m_{Schicht}$ | Masse der Schicht | [g] |
| A_{Probe} | Fläche der Probe | [cm ²] |
| ρ_{NiP} | Dichte von Nickel-Phosphor | [g/cm ³] |
| h | Kalottentiefe | [mm] |
| r | Kugelradius | [mm] |
| r_l | Kalottenradius | [mm] |
| V_v | Verschleißvolumen | [mm ³] |
| n | Kugelumdrehung | |
| s | Schleifweg | [mm] |
| F_K | Kugelkraft | [N] |
| F_P | Prüfkraft | [N] |
| d | mittlere Diagonalenlänge | [mm] |
| d_1 | Diagonalenlänge 1 | [mm] |
| d_2 | Diagonalenlänge 2 | [mm] |

1. Einleitung

In der Einleitung werden die Beweggründe sowie die Aufgabenstellung dieser Arbeit erläutert und beschrieben.

1.1 Motivation

Die Anforderungen an die Schichtqualitäten eines Werkstückes steigen mit der stetigen Forschung und Weiterentwicklung von Verfahren zur Schichtabscheidung in der Oberflächentechnik. Die abgeschiedene Schicht hat hierbei einen entscheidenden Einfluss auf die Lebensdauer eines Bauteils. Heutzutage ist eine optisch ansprechende Schicht mit hervorragenden chemischen und mechanischen Eigenschaften in der Industrie unabdingbar. Das Aufbringen von Legierungsschichten nimmt dabei eine sehr große Bedeutung ein, da diese Schichtsysteme hervorragende Eigenschaften ermöglichen. Das Legierungssystem bestehend aus den Elementen Nickel und Phosphor, das sowohl chemisch als auch galvanisch abgeschieden werden kann, erweist sich als überaus nützliche Legierung mit überzeugenden Eigenschaften in Bezug auf Härte, Verschleiß- und Korrosionsschutz. Die außenstromlose Variante zur Nickel-Phosphor-Abscheidung ist dabei das am häufigsten genutzte Verfahren und findet in der Industrie breite Anwendung.

Der bisherige Kenntnisstand über das galvanische Verfahren zur NiP-Abscheidung und deren resultierende Eigenschaften ist hingegen noch sehr gering. Die Zusammenhänge zwischen den Beschichtungsparametern und den abgeschiedenen Nickel- und Phosphorgehalten werden in der Literatur diskutiert und beschrieben, lassen aber weiterhin Spielraum für weitere Untersuchungen und Forschungen offen. Von besonderem Interesse sind dabei die Aussagen über Härte, Verschleiß und Korrosion, die sehr stark von den jeweiligen Beschichtungsparametern abhängig sind.

Aufgrund der verschiedenen Einflussparameter lassen sich auf dem Gebiet der Nickel-Phosphor-Abscheidung viele weitere Untersuchungen durchführen, um das bisherige Bild in der Literatur zu bestätigen oder zu verbessern.

1.2 Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, einen galvanischen Nickel-Phosphor-Elektrolyten zu entwickeln und mit anderen Schichten vergleichend auszuwerten. Die Grundlage des Nickel-Phosphor-Elektrolyten bildet der Glanznickelelektrolyt BECE NICORSIT EPG, welcher durch die Zugabe von Phosphonsäure (H_3PO_3) oder Natriumhypophosphit (NaH_2PO_2) modifiziert wird. Dabei sollen die Abhängigkeiten der Prozessparameter auf die Nickel-Phosphor-Schicht analysiert und diskutiert werden. Mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse wird die chemische Zusammensetzung charakterisiert und die Schichtdicke gemessen. Die vergleichenden Untersuchungen der verschiedenen Schichten beziehen sich auf die Härte, den Verschleißschutz und den Korrosionsschutz. Des Weiteren werden die Schichten getempert, um Aussagen über Härte und Verschleiß vor und nach der Wärmbehandlung treffen zu können. Die Arbeit wird von der Hochschule Mittweida und mehreren Unternehmen unterstützt, welche ihre Schichten für vergleichende Untersuchungen zur Verfügung stellen. Bei den verschiedenen Schichten handelt es sich um Dispersionsschichten, chemische Nickel-Legierungen und galvanische Nickel-Phosphor-Schichten. Die Schichtdicke der beschichteten Proben soll dabei 10 μm betragen. In nachfolgender Tabelle werden die Unternehmen und deren Schichten aufgelistet:

Tabelle 1: Unternehmen und Schichten

| Unternehmen | Schicht |
|-----------------------------|--|
| A | Chemisch NickelBor |
| B | Chemisch Nickel High-Phos |
| | Chemisch Nickel Mid-Phos |
| | Chemisch Nickel PTFE |
| | Chemisch Nickel SiC |
| | Chemisch Nickel hexagonales-Bornitrid |
| C | Chemisch Nickel High-Phos |
| | Chemisch Nickel im Becherglas mit unterschiedlichem Badalter |
| Hochschule Mittweida | Galvanisch NiP + 5g/l Phosphonsäure |
| | Galvanisch NiP + 10g/l Phosphonsäure |
| | Galvanisch NiP + 15g/l Phosphonsäure |
| | Galvanisch NiP + 20g/l Phosphonsäure |
| | Galvanisch NiP + 2,5g/l Natriumhypophosphit |
| | Galvanisch Nickel |

Die Ergebnisse dieser Arbeit sollen Auskunft über Härte- und Verschleißwerte geben sowie das Korrosionsverhalten der beschichteten Proben beschreiben, um deren Anwendbarkeit genauer zu definieren. Besonders im Vordergrund stehen dabei die galvanischen Schichten des eigens entwickelten Nickel-Phosphor-Elektrolyten. Aufgrund von vorhergegangenen Literaturrecherchen wird eine Steigerung der Härte durch die Wärmebehandlung erwartet.

2. Grundlagen

Im zweiten Teil werden grundsätzliche Dinge zum galvanischen und chemischen Abscheidungsprozess erläutert. Des Weiteren werden die Nutzung und Funktionalität von Dispersionsschichten aufgezeigt.

2.1 Chemisch Nickel

Die Chemisch Nickel-Abscheidung ist ein autokatalytischer Beschichtungsprozess, der in der Oberflächentechnik häufig Anwendung findet. Die abgeschiedene Schicht ist eine Legierungsschicht, die überwiegend aus den Elementen Nickel und Phosphor besteht. In den meisten Fällen wird das Reduktionsmittel Natriumhypophosphit verwendet, aus welchem auch der Phosphor stammt. Neben der Nickel-Phosphor-Schicht gibt es noch Nickel-Bor-Legierungen, die mit Hilfe von Boraten abgeschieden werden. Als weitere Variante existiert die Einlagerung von Feststoffen wie SiC oder B₄C. Chemische Nickel-Schichten finden sehr oft Anwendung, weil die Beschichtung eine hohe Maßhaltigkeit garantiert und somit auch Bauteile komplizierter Geometrien mit einer gleichmäßigen Schichtdickenverteilung beschichtet werden können.

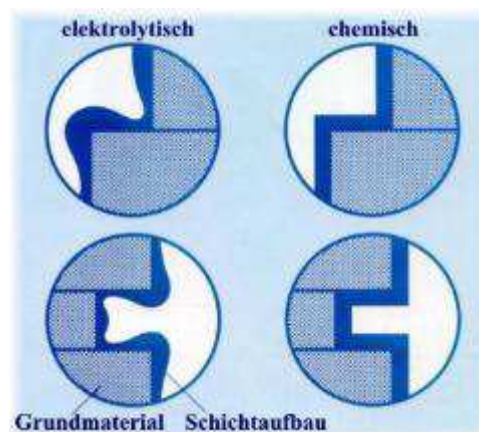


Abbildung 1: Schichtdickenverteilung elektrolytisch und chemisch abgeschiedener Schichten[1]

Des Weiteren kommt es durch die Einlagerung von Phosphor zu einem verbesserten Korrosionsschutz aufgrund der sich bildenden Nickel-Phosphor-Matrix. So wird in [2] beschrieben, dass mit höherem Phosphorgehalt der Korrosionsschutz steigt. Die abgeschiedene Nickel-Phosphor-Schicht zeichnet sich weiterhin durch hohe Härtewerte (500-1000HV) und

Einem guten Verschleißschutz aus. Je nach Badzusammensetzung können verschiedene Phosphorgehalte abgeschieden werden. Man unterscheidet in Low-Phos(1-4% Phosphor), Mid-Phos(5-9% Phosphor) und High-Phos (>10% Phosphor). Anwendung findet die Chemisch Nickel-Schicht überall dort, wo ein hoher Korrosions-und Verschleißschutz erforderlich ist, beispielsweise auf den Gebieten der Automobil-, Luft-und Raumfahrtindustrie oder im Maschinenbau. Nachteilig wirkt sich die aufwendige Kontrolle des Bades aus. Durch die Abscheidung werden im Elektrolyt Nickelionen verbraucht, die nachgegeben werden müssen, um die erforderliche Nickelkonzentration zu halten. Die erneute Anpassung der Nickelkonzentration nennt man MTO – Metal Turn Over. 1 MTO beschreibt daher, dass die Konzentration der Nickelionen einmal nachgegeben wurde. Weiterhin sind die Beschichtungszeiten beim außenstromlosen Prozess wesentlich länger als bei galvanischen Abscheidungsverfahren. Besonders wichtig ist die Einhaltung der Beschichtungsparameter, da diese erheblichen Einfluss auf die Schichtdicke und den Phosphorgehalt nehmen. Parameter wie Temperatur, Verweilzeit, pH-Wert, Konzentration der Badinhaltsstoffe, Badbewegung und Badbelastung müssen stets kontrolliert werden. In nachfolgender Tabelle werden Einflüsse wichtiger Parameter auf den Phosphorgehalt aufgezeigt:

Tabelle 2: Einfluss der Prozessparameter auf den Phosphorgehalt

| | |
|-----------------------------------|--|
| pH-Wert | Je niedriger der pH-Wert, desto höher der Phosphorgehalt |
| Temperatur | Bei niedrigeren Temperaturen (85°C) höherer Phosphorgehalt |
| Badalter | Je älter das Bad, desto höher der Phosphorgehalt |
| Natriumhypophosphit-Konzentration | Je höher die Konzentration, desto höher der Phosphorgehalt |

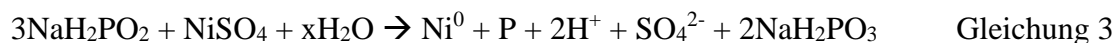
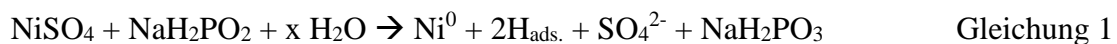
Weitere wichtige Eigenschaften der chemischen NiP-Schicht sind:

- Eine Vielzahl von Werkstoffe sind mit entsprechender Vorbehandlung beschichtbar
- Sperrschichtfunktion
- Löt- und bondbare Schicht
- Maßhaltigkeit

- Duktilität[3]
- Glänzende Schicht

Der reduktive Prozess der chemischen Nickelabscheidung läuft bei einer Temperatur von 85°C-95°C ab. Der pH-Wert liegt dabei in einem Bereich von 4,5 – 5,5 und spielt eine ausschlaggebende Rolle, da dieser hauptsächlich den Phosphorgehalt in der Schicht mitbestimmt.

Für die chemische Nickel-Abscheidung ergeben sich 3 relevante Reaktionen:



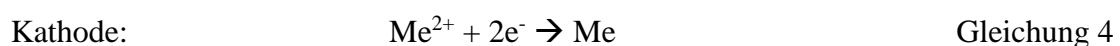
Weiterhin kann die Struktur chemisch abgeschiedener Nickel-Phosphor-Schichten durch die Höhe des Phosphorgehalts bestimmt werden. So ist die Struktur des Gefüges bei niedrigem Phosphorgehalt (1-9%) mikrokristallin und bei hohem Phosphorgehalt (11-17%) amorph[4]. Ebenfalls beeinflusst der Phosphorgehalt die magnetischen Eigenschaften einer Nickel-Phosphor-Schicht. Abgeschiedene Schichten mit Phosphorgehalten größer 10% sind unmagnetisch. Ein Phosphorgehalt kleiner als 10% hat zur Folge, dass die Schichten mit abnehmenden P-Gehalt immer ferromagnetischer werden. Die Eigenschaft des Magnetismus spielt oftmals eine entscheidende Rolle für den Einsatz von Nickel-Phosphor-Schichten.

2.2 Galvanische Abscheidung

Das Prinzip der galvanischen Abscheidung beruht darauf, dass durch das Anlegen eines Stromes in einem elektrolytischen Bad Metallionen von einer im Bad befindlichen Anode oxidieren und an der Kathode, dem Werkstück, reduzieren.

Dabei laufen folgende Reaktionen ab:

Hauptreaktionen:



Anode: $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{2+} + 2\text{e}^-$ Gleichung 5

Nebenreaktionen:

Kathode: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ Gleichung 6

Anode: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+$ Gleichung 7

2.2.1 Galvanisch Nickel-Phosphor

Die elektrochemische Nickel-Phosphor-Abscheidung ist ein alternatives Verfahren zum Chemisch Nickel-Prozess, dass seit kurzem verstärkt angewandt wird. Obwohl der Vorteil der gleichmäßigen Schichtdickenverteilung vom chemischen Nickel-Prozess durch die unterschiedliche Stromdichteverteilung eingebüßt wird, kommen andere wichtige Vorteile dieses Verfahrens zur Geltung:

- Niedrige Prozesstemperatur (60°C)
- Höhere Schichtdicken
- Kein Reduktionsmittel → billiger
- Phosphorgehalt durch Stromdichte steuerbar
- Große Bauteile mit geringen Geometrien in kurzer Zeit beschichtbar

Der bisherige Kenntnisstand der galvanischen NiP-Abscheidung lässt sich in der Ansicht zusammenfassen, dass die abgeschiedene Nickel-Phosphor-Schicht von den 4 Prozessparametern Temperatur, pH-Wert, Stromdichte und Konzentration der phosphorhaltigen Säure abhängig ist. Dabei wird in der Literatur immer wieder kontrovers diskutiert, wie die Abhängigkeiten dieser Einflussfaktoren auf den Phosphorgehalt und die Schichtdicke wirken. Die Eigenschaften und Zusammenhänge eines galvanischen Nickel-Phosphor-Elektrolyten werden in [5] beschrieben. Dabei wird deutlich, dass der Phosphorgehalt hauptsächlich von der Stromdichte abhängig ist. Es wird beschrieben, dass eine niedrige Stromdichte einen höheren Phosphorgehalt in der Schicht verursacht.

2.3 Dispersionsschichten

Als Dispersionsschichten bezeichnet man Schichten, in denen Feststoffpartikel während der Beschichtung in eine Metallmatrix eingelagert werden. Oft genutzte Dispersionen sind Carbide, Oxide, Nitride oder schmierende Stoffe wie PTFE oder Graphit. Dispersionsschichten dienen dem Ziel, das tribologische Verhalten sowie thermische und mechanische Eigenschaften zu verbessern. Die Suspendierung der Partikel in einem Bad kann durch Ultraschall, Lufteinblasung oder mechanische Bewegung erfolgen.

Die Hartstoffe werden durch Konvektion an das zu beschichtende Bauteil herangetragen. Anschließend kommt es zur Adsorption durch van-der-Waals-Kräfte und den Einbau der Partikel. Die Größe der eingebauten Partikel kann in Abhängigkeit der Schichtdicke von 0,1µm bis 30µm betragen[6]. Die Beschichtung mit Dispersionen ist oftmals schwierig und bedarf genauer Beobachtung aufgrund des komplexen Steuerungsbedarfs der Einflussparameter.

Tabelle 3: Allgemeine Eigenschaften üblicher NiP-Dispersionen[6],[7]

| Eigenschaft | Dispersant | | |
|-----------------------------------|------------|---------|-------|
| | SiC | hBN | PTFE |
| Einbau- menge(Vol.%) | 20-25 | 20-30 | 25 |
| Phosphorgehalt(%) | 7 | 7 | 7 |
| Dichte(g/cm ³) | 7,0 | 7,5 | 6,5 |
| Härte im Abschei- dungszustand | 570HV | 400-570 | 300HV |
| Korngröße(µm) | 1-3 | 0,5-1 | <1 |

3. Experimentelles

In diesem Kapitel werden die angewandten Prüfverfahren aufgezählt und ihre Funktionsweisen erläutert. Weiterhin wird die Vorgehensweise für die Entwicklung des galvanischen Nickel-Phosphor-Elektrolyten beschrieben.

3.1 Verwendete Chemikalien und Materialien

Für die Durchführung der Untersuchungen wurden verschiedenen Proben angefertigt. Für die Härte- und Verschleißmessung kamen Stahlronden mit einer Bohrung zur Aufhängung zum Einsatz. Die Korrosionsprüfung erfolgte an Winkelstahlblechen, die in Vorbereitung auf die Arbeit manuell an einem Schraubstock im Winkel von 60° hergestellt wurden.

Die Vorbehandlung der Ronden war etwas aufwendiger, da diese auf einer manuellen Schleifmaschine erst vorzubehandeln und anschließend zur Einebnung mit einer Kupferschicht zu überziehen waren. Dafür wurden die Ronden im ersten Schritt mit Schleifpapier der Körnung 400 geschliffen, um grobe Kratzer zu entfernen. Anschließend wurden die Ronden nochmals mit Schleifpapier der Körnung 800 geschliffen. Das verwendete Schleifpapier stammte von der Firma STUERS. Das Schleifen auf der Schleifmaschine fand unter ständiger Wasserzufuhr statt, wobei das Wasser die Funktion des Schmier- und Kühlmittels übernimmt.

Das anschließende Verkupfern der Ronden fand in einem sauren Kupferelektrolyten statt, nachdem die Ronden drei Minuten in einem Entfettungsbad und dreißig Sekunden in einer Dekapierung vorbehandelt waren. Zwischen jeden Vorbehandlungsschritt wurden die Ronden mit DI-Wasser gespült. Die Schichtdicke der aufgetragenen Kupferschicht betrug $10\text{ }\mu\text{m}$. Danach erfuhren die Ronden nochmals eine Politur mit Schleifpapier der Körnung 2400, um eine möglichst glatte Oberfläche zu gewährleisten. Die intensive Vorbehandlung der Ronden diente dabei vor allem dem Ziel, optimale Ergebnisse in der Härte- und Verschleißmessung zu erhalten.

Tabelle 4: Verwendete Proben und Verwendungszweck

| Probe | Fläche | Verwendung |
|------------------------|----------|------------------------------|
| Winkelstahlblech (60°) | 1,5x7 cm | Korrosionsprüfung |
| Ronden | 4x1,5 cm | Härte- und Verschleißmessung |
| Stahlblech | 3,5x2 cm | Sceening-Versuche |
| Stahlblech | 10x7 cm | Hull-Zelle |
| Stahlblech | 7x5 cm | Sceening-Versuche |

Tabelle 5: Verwendete Chemikalien

| Chemikalie | Formel | Verwendungszweck |
|---------------------------------|---------------------------------|--|
| Phosphonsäure | H_3PO_3 | Phosphorgeber |
| Natriumhypophosphit | NaH_2PO_2 | Phosphorgeber |
| Ammoniak | NH_3 | pH-Wert Einstellung cheNi |
| Natriumhydroxid | NaOH | pH-Wert Einstellung gal-NiP |
| Schwefelsäure 96% | H_2SO_4 | pH-Wert Einstellung gal-NiP |
| Ionogenes Palladium | Pd | Aktivierung |
| Salzsäure | HCl | Beize |
| Ethanol | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | Entfettung |
| 40g/l Natriumhydroxid | NaOH | Entfettungbad |
| Borsäure | H_3BO_3 | Nickelelektrolytherstellung |
| Nickel(II)sulfat | NiSO_4 | Nickelelektrolytherstellung |
| Nickelchlorid | NiCl_2 | Nickelelektrolytherstellung |
| Leveler BECE NICORSIT EPG | | Glanzzusatz für Nickelelektrolyt |
| Brightener BECE NICORSIT EPG | | Netzmittelgemisch für Nickelelektrolyt |
| 5g/l Schwefelsäure | H_2SO_4 | Dekapierung |
| Destilliertes Wasser | H_2O | Spülen, Reinigen |

3.1.1 Arbeitsschutz

Zur Vermeidung von Kontakten mit teilweise stark ätzenden Chemikalien war auf die Verwendung von Schutzkleidung und Schutzhandschuhen zu achten. Weiterhin befanden sich die Chemikalien alle unter einem Abzug, damit auftretende Dämpfe und Schadstoffe sofort abgesaugt werden konnten. Flüssigkeiten mit hohen Nickelanteilen, beispielsweise das Spülwasser der Anoden, wurden umweltgerecht in einem Abfallkanister entsorgt. Des Weiteren fand vor der Inbetriebnahme jedes verwendeten Messgerätes eine ausführliche Arbeitsschutzbelehrung statt.

3.2 Tempern

Die Wärmebehandlung der verwendeten Ronden erfolgte nach dem Prinzip des Temperns. Dieses Verfahren findet häufig Anwendung, um gezielt die mechanischen Eigenschaften einer Schicht zu beeinflussen. Die beschichteten Ronden werden in einem Ofen bei einer Temperatur von 400°C und einer Zeit von 90 Minuten wärmebehandelt mit dem Ziel, die Kristallstruktur der aufgetragenen Schichten so zu beeinflussen, dass Veränderungen bezüglich Härte und Verschleiß erreicht werden. Nach der Wärmebehandlung wurden die Ronden 24 Stunden gelagert, um abzukühlen.

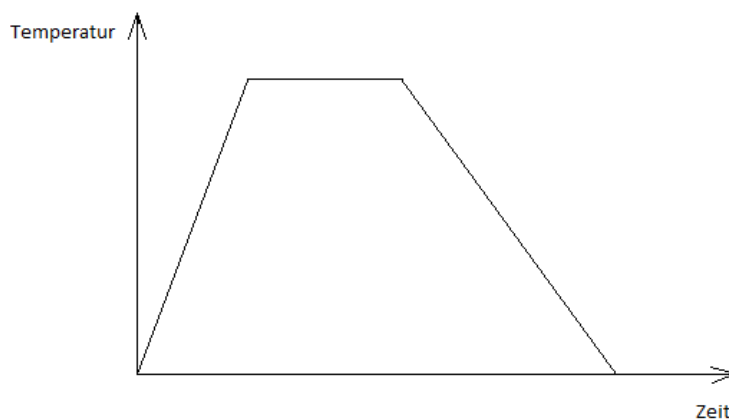


Abbildung 2: Typischer Temperaturverlauf beim Tempern

3.3 Entwicklung des galvanischen NiP-Elektrolyten

3.3.1 Versuchsaufbau

Als Basis für die Entwicklung des galvanischen NiP-Elektrolyten wird der Glanznickelelektrolyt BECE NICORSIT EPG verwendet. Die Mengen der Badinhaltsstoffe dieses Elektrolyten sind im Datenblatt[8] ausgewiesen, siehe Anlage Teil 1. Mit Hilfe der beiden Säuren Phosphonsäure oder Natriumhypophosphit findet so eine Modifizierung des Elektrolyten statt, um eine Nickel-Phosphor-Matrix galvanisch abzuscheiden. Die Abscheidung erfolgt in einem 1 Liter Becherglas bei einem Elektrolytvolumen von 500ml, wobei dieser Füllstand mit DI-Wasser immer wieder angepasst werden muss. Als Metallquelle werden zwei lösliche, mit Anodensäcken ummantelte Nickelanoden verwendet, um diverse Rückstände während der Oxidation abzufangen. Temperatureinstellung und -regulierung wird über eine Heizplatte und einem Temperaturfühler realisiert. Die Polung der Anoden und des Werkstückes erfolgt mit Hilfe von Klemmen, die mit einem Stromversorgungsgerät verbunden sind. Experimentelle Versuchsdurchführungen finden dabei immer unter einem Abzug statt, um entstehende Dämpfe und Gefahrenstoffe sofort abzusaugen. Um die Transportvorgänge innerhalb des Elektrolyten zu beschleunigen, wird durch einen Magnetrührer ständig Konvektion erzeugt. Weiterhin muss der Elektrolyt dauerhaft auf seinen pH-Wert hin kontrolliert werden, da sich dieser während der Beschichtung ändert.

3.2.2 Versuchsablauf

Um die Grenzen der jeweiligen Parameter ausfindig zu machen, werden zu Beginn der Arbeit mehrere Screening-Versuche durchgeführt. Für die Durchführung der Versuche kommen dafür entwickelte Prüfpläne zur Anwendung, um den Ablauf der Beschichtung darzulegen, siehe Tabelle 6 und 7. Es schließen sich Untersuchungen an, um die Abhängigkeit zwischen Konzentration der Säure und dem Phosphorgehalt zu beurteilen. Die Festlegung der Prozessparameter erfolgte im Vorfeld der Untersuchungen aufgrund von bisherigen Kenntnissen über die galvanische Nickelabscheidung. Um die galvanisch abgeschiedenen Schichten auch auf Härte, Verschleiß und Korrosion hin zu prüfen, werden während der Beschichtung mit unterschiedlichen Konzentrationen jeweils zwei verkupferte Ronden sowie 3 Winkelbleche mit Schichtdicken von 10µm beschichtet.

Tabelle 6: Prüfplan für die Beschichtung mit Phosphonsäure

| Phosphonsäure, beschichtet jeweils 10 min | | | | |
|---|---------|--------------|-----------------------|-----------------|
| | pH-Wert | Temperatur T | Stromdichte j | Konzentration c |
| Min | 1,00 | 45°C | 2,0 A/dm ² | 10,0 g/l |
| Max | 2,00 | 60°C | 5,0 A/dm ² | 20,0 g/l |
| 1 | 1,00 | 45°C | 2,0 A/dm ² | 10,0 g/l |
| 2 | 1,00 | 45°C | 5,0 A/dm ² | 10,0 g/l |
| 3 | 1,00 | 60°C | 2,0 A/dm ² | 10,0 g/l |
| 4 | 1,00 | 60°C | 5,0 A/dm ² | 10,0 g/l |
| 5 | 2,00 | 45°C | 2,0 A/dm ² | 10,0 g/l |
| 6 | 2,00 | 45°C | 5,0 A/dm ² | 10,0 g/l |
| 7 | 2,00 | 60°C | 2,0 A/dm ² | 10,0 g/l |
| 8 | 2,00 | 60°C | 5,0 A/dm ² | 10,0 g/l |
| 9 | 1,00 | 45°C | 2,0 A/dm ² | 20,0 g/l |
| 10 | 1,00 | 45°C | 5,0 A/dm ² | 20,0 g/l |
| 11 | 1,00 | 60°C | 2,0 A/dm ² | 20,0 g/l |
| 12 | 1,00 | 60°C | 5,0 A/dm ² | 20,0 g/l |
| 13 | 2,00 | 45°C | 2,0 A/dm ² | 20,0 g/l |
| 14 | 2,00 | 45°C | 5,0 A/dm ² | 20,0 g/l |
| 15 | 2,00 | 60°C | 2,0 A/dm ² | 20,0 g/l |
| 16 | 2,00 | 60°C | 5,0 A/dm ² | 20,0 g/l |

Tabelle 7: Prüfplan für die Beschichtung mit Natriumhypophosphit

| Natriumhypophosphit, beschichtet jeweils 10 min | | | | |
|---|---------|--------------|-----------------------|-----------------|
| | pH-Wert | Temperatur T | Stromdichte j | Konzentration c |
| Min | 3,50 | 45°C | 2,0 A/dm ² | 5,0 g/l |
| Max | 4,00 | 60°C | 5,0 A/dm ² | 10,0 g/l |
| 1 | 4,00 | 45°C | 2,0 A/dm ² | 5,0 g/l |
| 2 | 4,00 | 45°C | 5,0 A/dm ² | 5,0 g/l |
| 3 | 4,00 | 60°C | 2,0 A/dm ² | 5,0 g/l |
| 4 | 4,00 | 60°C | 5,0 A/dm ² | 5,0 g/l |
| 5 | 3,50 | 45°C | 2,0 A/dm ² | 5,0 g/l |
| 6 | 3,50 | 45°C | 5,0 A/dm ² | 5,0 g/l |
| 7 | 3,50 | 60°C | 2,0 A/dm ² | 5,0 g/l |
| 8 | 3,50 | 60°C | 5,0 A/dm ² | 5,0 g/l |
| 9 | 4,00 | 45°C | 2,0 A/dm ² | 10,0 g/l |
| 10 | 4,00 | 45°C | 5,0 A/dm ² | 10,0 g/l |
| 11 | 4,00 | 60°C | 2,0 A/dm ² | 10,0 g/l |
| 12 | 4,00 | 60°C | 5,0 A/dm ² | 10,0 g/l |
| 13 | 3,50 | 45°C | 2,0 A/dm ² | 10,0 g/l |
| 14 | 3,50 | 45°C | 5,0 A/dm ² | 10,0 g/l |
| 15 | 3,50 | 60°C | 2,0 A/dm ² | 10,0 g/l |
| 16 | 3,50 | 60°C | 5,0 A/dm ² | 10,0 g/l |

3.4 Chemisch-Nickel-Abscheidung

In Zusammenarbeit mit dem Unternehmen C wird ein hochphosphorhaltiger Chemisch-Nickel-Elektrolyt verwendet, um Aussagen über Härte, Verschleiß und Korrosion bei unterschiedlichen Badaltern treffen zu können. Der Elektrolyt wird dafür in bestimmten Abständen mit unterschiedlichen MTO's an die Hochschule geliefert und dort in einem Becherglas abgeschieden. Die Abscheidung erfolgt bei einem pH-Wert von 5 und einer Prozesstemperatur von 85°C, wobei eine Schichtdicke von 10µm aufgebracht wird. In Abbildung 3 wird der Beschichtungsablauf der Stahlbleche und der verkupferten Ronden dargestellt.

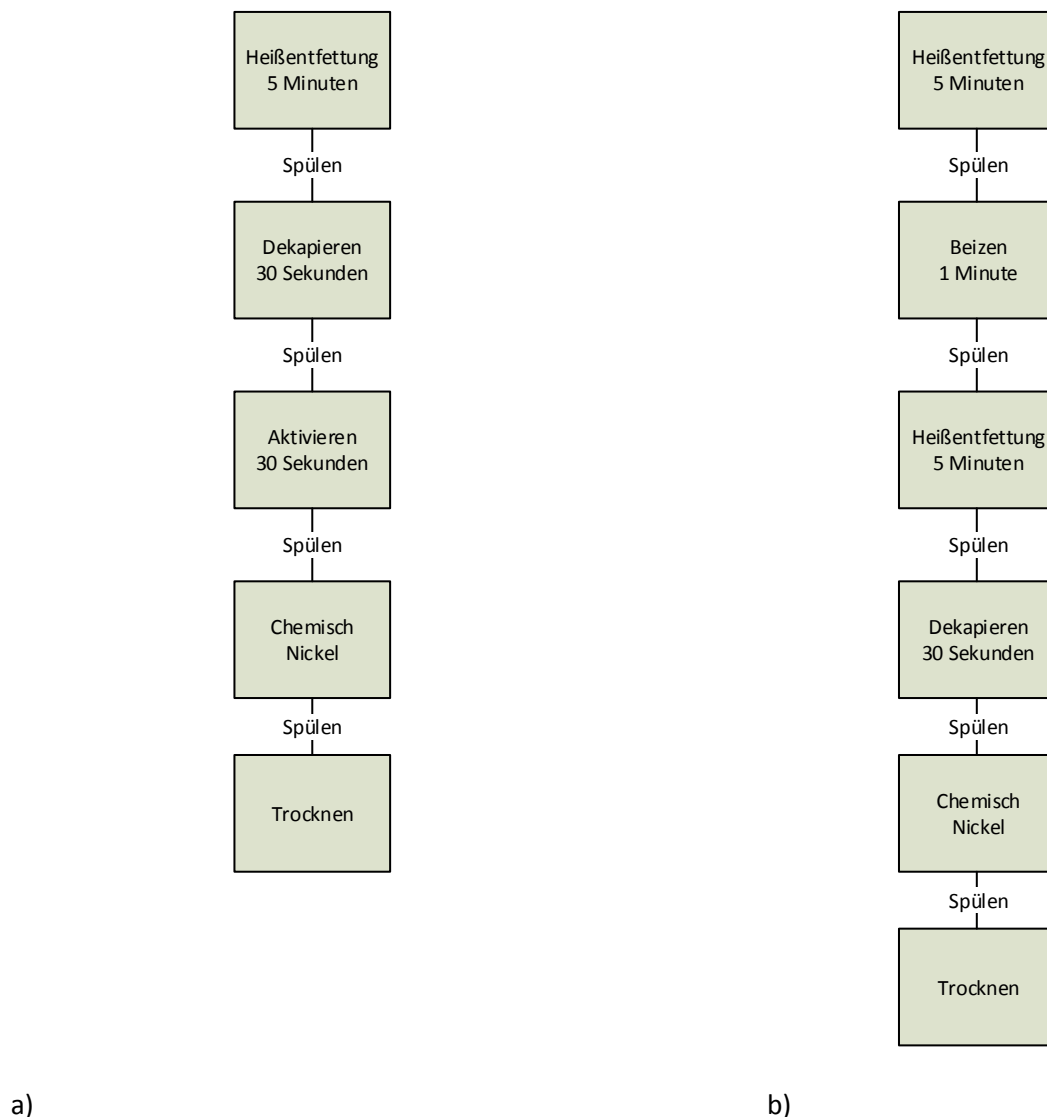


Abbildung 3: Beschichtungsablauf beim Chemisch-Nickel-Prozess, a) für verkupferte Ronden, b) für Stahlbleche

3.5 Röntgenfluoreszenzspektroskopie

Die stoffliche Zusammensetzung der Nickel-Phosphor-Schichten und die Bestimmung der Schichtdicke erfolgt mit Hilfe der RFA-Analytik. Dafür wird das tragbare Röntgenfluoreszenzmessgerät XMET 7500 von Oxford Instruments verwendet. Das Prinzip der Röntgenfluoreszenz beruht darauf auf der Anregung von Atomen durch einen erzeugten Röntgenstrahl. Dabei wird Energie in Form von Fluoreszenzstrahlung freigesetzt.

Prinzip der Röntgenfluoreszenz

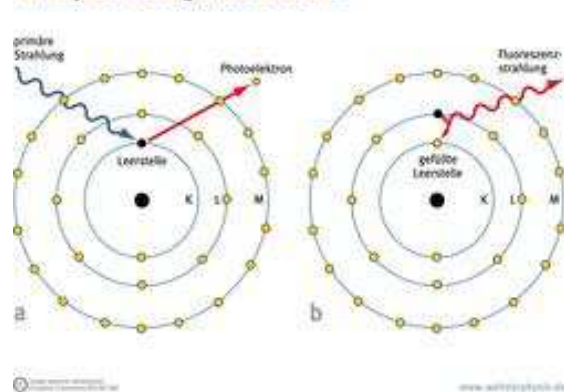


Abbildung 4: Prinzip der RFA[9]

Durch die Bestimmung und Auswertung der jeweiligen Intensitäten der Wellenlängen kann anschließend auf die Stoffzusammensetzung geschlussfolgert werden. Zur Realisierung dieses Messverfahrens macht sich eine Kalibrierung erforderlich, da es sich bei diesem Verfahren um eine vergleichende Messmethode handelt. Die Herstellung der Kalibrierstandards erfolgt aus einem Chemisch-Nickel-Elektrolyten, wobei Soll-Schichten von 5µm, 15µm und 25µm bei pH-Werten von je 4,5 und 6 auf Stahlblechen von 3,5x2cm abgeschieden werden. Die Ermittlung der Schichtdicke der Kalibrierstandards wird dann über die abgeschiedene Masse realisiert. Dafür ist es notwendig, die unbeschichteten Proben nach der Vorbehandlung und nach der Beschichtung zu wiegen. Aufgrund der resultierenden Massedifferenz kann so die Masse der Schicht ermittelt werden. Mit Hilfe der Formel

$$S = \frac{m_{\text{Schicht}}}{A_{\text{Probe}} \cdot \rho_{\text{NiP}}} \quad \text{Gleichung 8}$$

wird anschließend die Schichtdicke der Kalibrierstandards bestimmt. Die Ermittlung des Phosphorgehaltes der Kalibrierstandards erfolgt mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie.

3.6 Verschleißmessung

Für Verschleißmessungen findet das Kalotten-Schliff-Verfahren Anwendung, welches in der DIN EN 1071-2 genormt ist. Dafür wird das Gerät kaloMAX NT der Firma BAQ GmbH verwendet. Mit diesem Verschleißverfahren kann das abrasive Verschleißverhalten von speziell dünnen Schichten untersucht werden. Das Prinzip beruht darauf, dass eine Stahlkugel (100Cr6) mit einer Suspension eine Kalotte in die Probe schleift. Die Probe wird dafür in eine vorgesehene Halterung eingespannt und genau justiert. Als Suspension wird eine Diamantsuspension verwendet, die genau mit einer Masse von 35mg auf die Stahlkugel aufgebracht wird[10]. Die Stahlkugel befindet sich dabei auf einer Welle, die sich mit konstanter Geschwindigkeit dreht und somit dafür sorgt, dass die Kugel eine Kalotte in die Probe hinein schleift. Die Kugelform der Stahlkugel ist ebenfalls konstant und beträgt 0,54N. Nach jedem Durchlauf muss die Stahlkugel und die eingespannte Probe mit Ethanol gereinigt werden, damit auftretende Verschmutzungen den Schleifprozess nicht behindern. Die Messung der Verschleißrate wird anschließend graphisch mit Hilfe der Software KALOSOFT vorgenommen. Unter einem Lichtmikroskop werden die Kalotten bei einer 100-fachen Vergrößerung ausgemessen. Die Bestimmung des Verschleißvolumens V_v erfolgt dabei durch die Formel:

$$V_v = \frac{\pi}{3} \cdot h^2 \cdot (3r - h) \quad \text{Gleichung 9}$$

Die Kalottentiefe h lässt sich mit der Formel

$$h = r - \sqrt{r^2 - r_1^2} \quad \text{Gleichung 10}$$

bestimmen.

Für den Schleifweg s gilt:

$$s = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot n \quad \text{Gleichung 11}$$

Daraus bestimmt sich die Verschleißrate wie folgt:

$$V_r = \frac{Vv}{s \cdot F_K} \quad \text{Gleichung 12}$$

Die Verschleißrate definiert den Materialabtrag über einen bestimmten Zeitraum.

Um die Werte statistisch abzusichern, werden je Probe fünf Kalotten in die Schicht eingeschliffen und anschließend der Mittelwert gebildet. Folgende Parameter werden außerdem gelten Schleifprozess verwendet:

- Stahlkugeldurchmesser 30mm
- Schleifzeit 5 Minuten
- 300 Umdrehungen

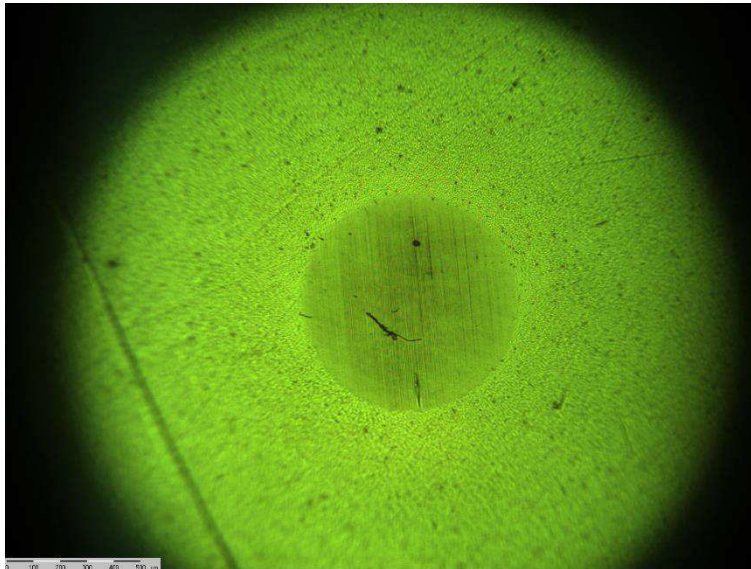


Abbildung 5: Typisches Kalottenschleifbild in einer Schicht

3.7 Härteprüfung

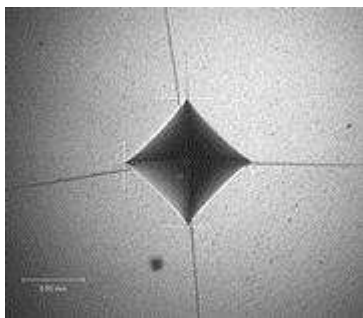
Die Härteprüfung der beschichteten Ronden erfolgt an dem Klein- und Mikrohärteprüfgerät HMV 2000 durchgeführt. Die Prüfmaschine besitzt einen Prüfbereich von 0,005 – 2 kp und arbeitet nach dem Prinzip der Vickershärte-Prüfung, welches in der DIN EN ISO 6507 - 1 genormt ist. Insgesamt lassen sich mit dieser Maschine elf Laststufen realisieren. Der Eindringkörper bei der Härteprüfung nach Vickers ist eine gleichseitige Diamantpyramide mit einem Öffnungswinkel von 136°. Unter einer bestimmten Prüfkraft wird ein Eindruck in die Probe gesetzt, dessen Diagonalen anschließend gemessen werden. Zur Anwendung kommt die Software Minuteman, welche die ermittelten Härtewerte sofort digital anzeigt. Folgende Formeln finden dabei Anwendung:

$$HV = 0,1891 \cdot \frac{F_P}{d^2} \quad \text{Gleichung 13}$$

wobei

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2}. \quad \text{Gleichung 14}$$

Da die Untersuchungen der Schichten im Mikrohärteprüfbereich durchgeführt werden, wird eine Laststufe von 0,01HV gewählt. Dies entspricht einer Prüfkraft von 0,9807N. Die Einwirkdauer des Eindringkörpers auf die Probenoberfläche beträgt 10 Sekunden. Anhand der gemessenen Diagonalen ist es ebenfalls möglich, die Mindestschichtdicken der Proben zu bestimmen, da diese laut DIN EN ISO 6507 -1 das 1,5-fache der Diagonalenlänge betragen müssen.



**Abbildung 6: Normgerechter
Härteeindruck [11]**



**Abbildung 7: Nicht normgerechter
Härteeindruck [12]**

Für die statistische Auswertung der Proben werden jeweils sieben Härteeindrücke in die Probenoberfläche gesetzt und anschließend der Mittelwert gebildet. Da das manuelle Anlegen der Messpunkte an den Ecken der Eindrücke zu einer Messunsicherheit führt, ist festgelegt, dass bei einem Härtewert die Diagonalenlängen des Eindruckes nicht mehr als 5% voneinander abweichen dürfen[13].

3.8 Korrosionsprüfung

Der neutrale Salzsprühnebeltest ist ein Verfahren zur Korrosionsprüfung, welcher in der DIN EN ISO 9227 genormt ist. Dieses Verfahren ermöglicht Aussagen über das Korrosionsverhalten von Legierungen, metallischen Überzügen, Umwandlungsschichten und organischen Beschichtungen. Neben diesen Verfahren gibt es noch die Essigsäure-Salzsprühnebelprüfung und die kupferbeschleunigte Essigsäure-Salzsprühnebelprüfung. Bei der Prüfung der Winkelbleche auf Korrosion findet die Salzsprühnebelkammer SC450 der Firma Weiss Umwelttechnik GmbH Anwendung, welches auf dem Prinzip der NSS arbeitet.

Bei dem neutralen Salzsprühnebeltest wird eine 5%ige Natriumchlorid-Lösung mit einem Druck von 1,1bar in eine Kammer versprüht worin sich die Proben befinden. Die Natriumchlorid-Lösung soll dabei eine korrosive Umgebung simulieren. Der pH-Wert der Lösung muss laut DIN EN ISO 9227 zwischen 6,5 und 7,2 liegen.

Um eine genau Auswertung von Korrosionsschäden vorzunehmen, sollte schon im Vorfeld festgelegt werden, nach welchen Kriterien die geprüften Proben zu beurteilen sind. Dabei spielen Zeitpunkt sowie Ort des ersten Auftretens von Korrosion eine entscheidende Rolle. Weiterhin sollten die laut DIN EN ISO 9227 vorgeschriebenen Probenplatzierungen während der Prüfung in der Kammer beachtet werden, damit sich Proben nicht gegenseitig durch heruntertropfende Korrosionsrückstände beeinflussen.

4. Auswertung

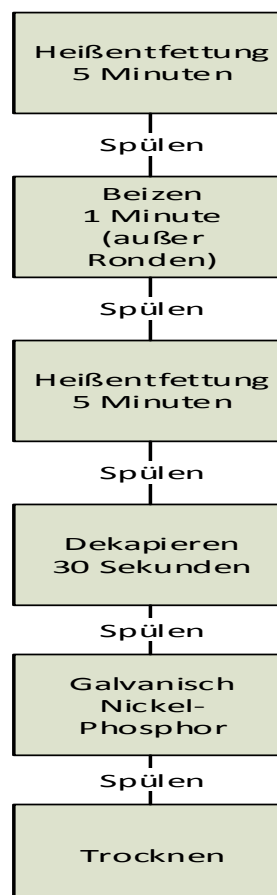
Im vierten Kapitel findet eine Auswertung und Diskussion der Untersuchungen statt. Es wird auf die Abscheidung des modifizierten Glanznickelelektrolyten eingegangen sowie das Härte- und Verschleißverhalten der beschichteten Ronden erläutert. Weiterhin werden die Ergebnisse der Korrosionsprüfung dargestellt.

4.1 Untersuchungen an modifizierten Nickelelektrolyten

4.1.1 Ergebnisse der Screening-Versuche

Der Prozessablauf der galvanischen Nickel-Phosphor-Abscheidung ist bei allen Proben fast identisch, da die Abscheidung über die Stromdichte gesteuert wird. So können auch die verkupferten Ronden direkt beschichtet werden und bedürfen im Gegensatz zum Chemisch-Nickel-Prozess keiner Aktivierung. Allerdings ist zu beachten, dass die verkupferten Ronden nicht in der Beize vorbehandelt werden, da dies zu einer Auflösung der Kupferschicht führt. Der Ablauf des galvanischen Nickel-Phosphor-Prozesses wird in Abbildung 8 gezeigt.

Abbildung 8: Schematischer Ablauf der Beschichtung bei galvanischem NiP



Zur Auswertung werden die beschichteten Stahlbleche 7x5cm optisch beurteilt und ihre chemische Zusammensetzung analysiert. Der mit Phosphonsäure modifizierte Elektrolyt scheidet bei einer Stromdichte von 5A/dm² und einem pH-Wert von 2 eine sehr dunkle, matte, teils verbrannte Schicht ab. Es zeigt sich, dass bei einer Beschichtung mit einem pH-Wert von 1 und einer Stromdichte von 2A/dm² eine glänzende, geschlossene Schicht auf die Stahlbleche aufgebracht werden kann. Die Versuche zeigen, dass der mit Phosphonsäure modifizierte Nickelelektrolyt bei einem pH-Wert von 1 eine bessere Schichtqualität aufzeigt.

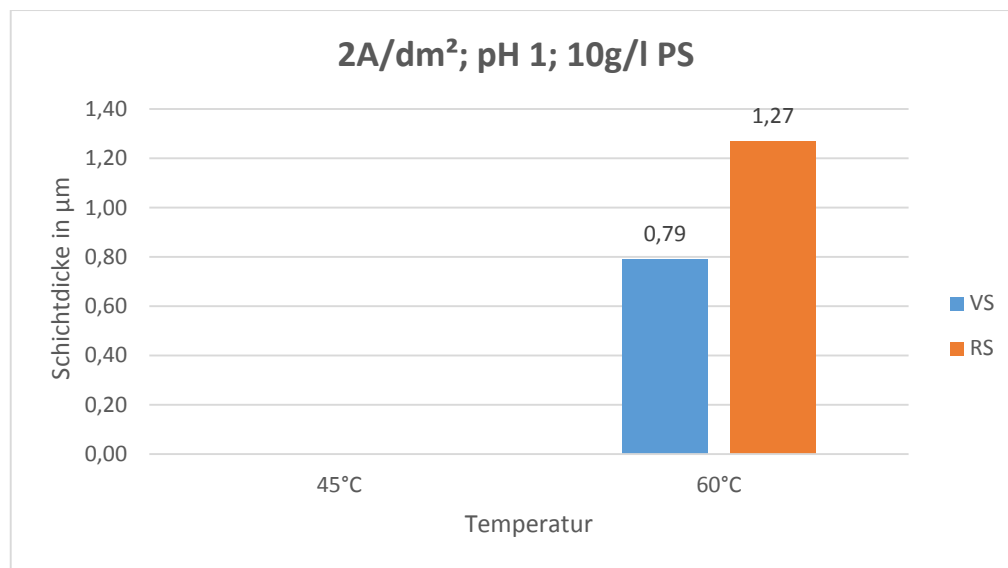


Abbildung 9: Schichtdicke bei Temperaturen von 45°C/60°C und bei 2A/dm², pH-1, 10g/l Phosphonsäure, VS-Vorderseite-, RS-Rückseite des Bleches

Wie Abbildung 9 zeigt, beeinflusst die Temperatur des Elektrolyten die Schichtdicke. Bei einer Temperatur von 45°C wird eine sehr geringe Schicht abgeschieden, die durch die RFA nicht erfasst werden kann. Eine Erhöhung der Temperatur auf 60°C hat zur Folge, dass die Schichtdicke zunimmt. Die unterschiedlichen Werte zwischen Vorder- und Rückseite des Bleches sind mit der Positionierung der Proben während der Beschichtung und der damit verbundenen unterschiedlichen Stromdichteverteilung zu erklären. Eine exakte Positionierung der Proben im Becherglas war aufgrund des eher kleinen Versuchsaufbaues nicht leicht zu realisieren.

Weiterhin lässt sich mit einer höheren Stromdichte eine dickere Schicht abscheiden, siehe Abbildung 10.

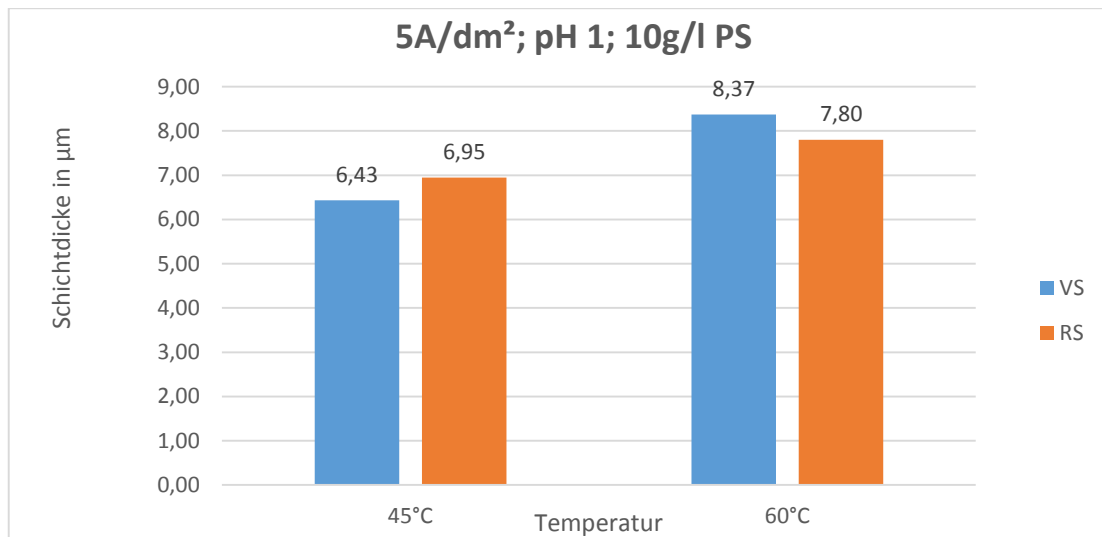


Abbildung 10: Schichtdicke bei Temperaturen von 45°C/60°C und 5A/dm², pH-1, 10g/l Phosphonsäure

Es konnte festgestellt werden, dass die Erhöhung der Phosphonsäure-Konzentration von 10g/l auf 20g/l zum Anstieg des Phosphorgehaltes in der Nickel-Phosphor-Schicht führt. Der maximale Phosphorgehalt bei einer gleichzeitig glänzenden abgeschiedenen Schicht ohne Verbrennungen liegt bei 7,87%, Abbildung 11.

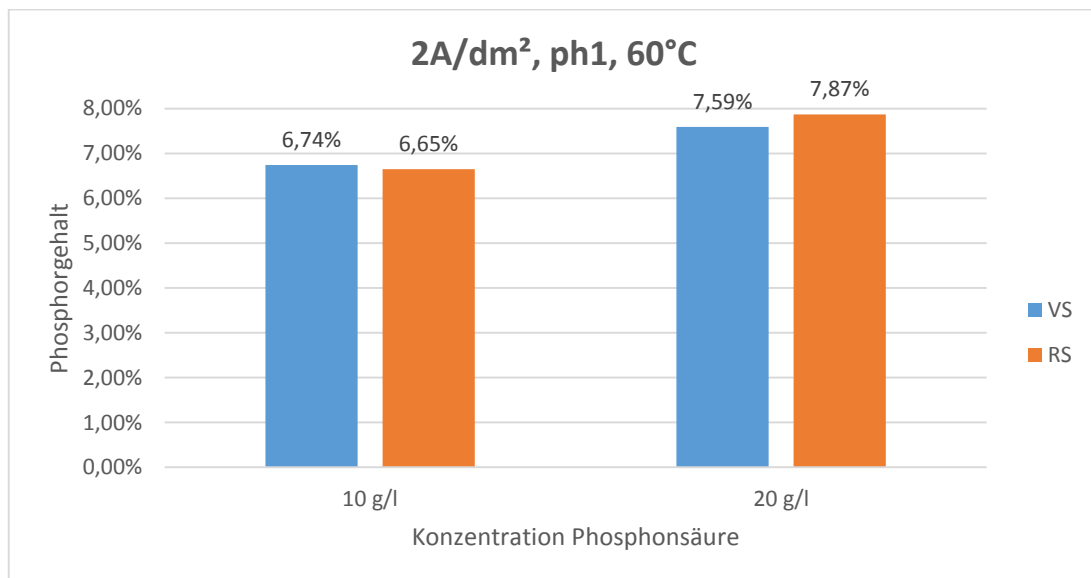


Abbildung 11: Phosphorgehalt bei einer Konzentration von 10g/l und 20g/l Phosphonsäure

Mit Abbildung 12 wird außerdem die Aussage bestätigt[5], dass bei einer geringeren Stromdichte ein höherer Phosphorgehalt abgeschieden wird.

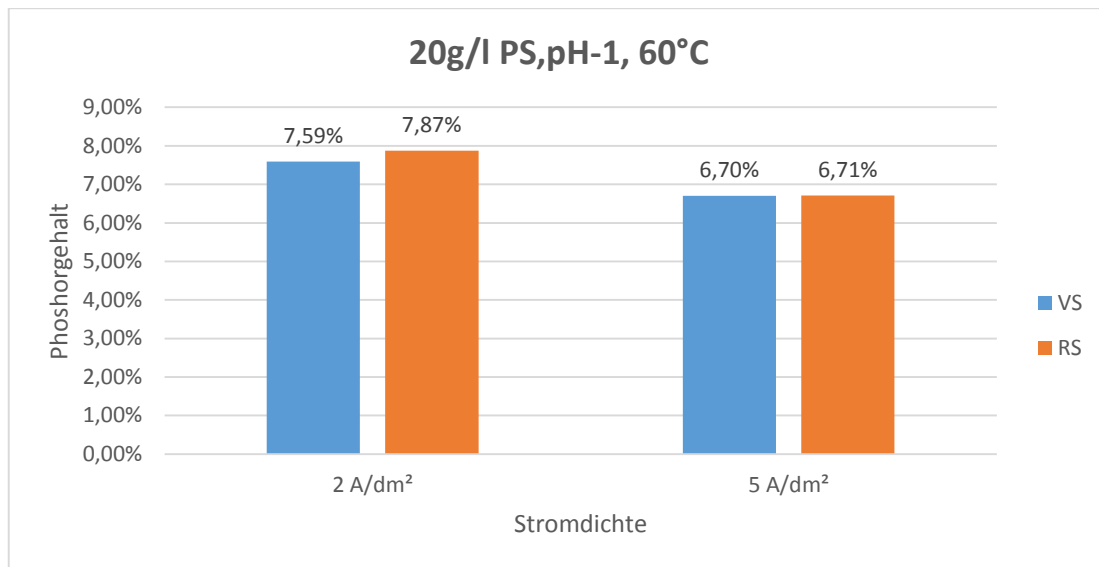


Abbildung 12: Phosphorgehalt in Abhängigkeit der Stromdichte bei pH-1, 60°C und 20g/l Phosphonsäure

Die abgeschiedenen Schichten des Nickelelektrolyten modifiziert mit Natriumhypophosphit weisen eine deutlich schlechtere Schichtqualität auf. Nahezu alle beschichteten Proben bei einer Stromdichte von 5 A/dm² zeigen deutliche Verbrennungen. Auch bei einer Stromdichte von 2 A/dm² kommt es zu teilweise dunklen, matten Stellen auf der Schicht. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Beschichtung mit Natriumhypophosphit nur bei sehr geringen Stromdichten durchführbar ist. Weitere Beschichtungen bei Stromdichten von 1 A/dm² und 0,5 A/dm² an Stahlblechen mit den Abmaßen 3,5x2cm führten jedoch zum Aufplatzen der Schicht während der Abscheidung. Weitere Versuche mit Natriumhypophosphit wurden deshalb nicht mehr durchgeführt.

Die Ergebnisse der Screening-Versuche verdeutlichen, dass mit Hilfe von Phosphonsäure der Glanznickelelektrolyt BECE NICORSIT EPG so verändert werden kann, dass eine geschlossene, glänzende und porenfreie Nickel-Phosphor-Schicht bei niedrigen Stromdichten abgeschieden wird, wobei die Phosphorgehalte im Mid-Phos-Bereich (6%-9%) und High-Phos-Bereich (10%-12%) liegen. Die Beschichtungsmethode auf Basis von Natriumhypophosphit erweist sich hingegen aufgrund sehr schlechter Schichtqualität als unbrauchbar und ist für weitere Untersuchungen nicht von Nutzen. Die optische Auswertung aller Schichten der Screening-Versuche befindet sich im Anhang, siehe Anlagen Teil 2.

4.1.2 Galvanische NiP-Abscheidung auf Basis von Phosphonsäure

Aufgrund der in 4.1.1 beschriebenen Erkenntnisse wurden weitere Versuche mit Phosphonsäure an einem neu angesetzten Nickelelektrolyten durchgeführt, um die Abhängigkeit zwischen Konzentration und Phosphorgehalt beziehungsweise Schichtdicke genauer zu charakterisieren. Um die Werte statistisch abzusichern, wurden jeweils 3 Messungen an Vorder- und Rückseite jedes beschichteten Bleches 3,5x2cm durchgeführt.

Tabelle 8: Versuchsreihe mit unterschiedlicher Konzentration, x steht je Versuchsreihe für 5g/l, 10g/l, 15g/l und 20g/l Phosphonsäure

| pH-Wert | Temperatur | Stromdichte | Konzentration | Zeit |
|---------|------------|---------------------|---------------|---------|
| 1,00 | 55°C | 3 A/dm ² | x | 20 min |
| 1,00 | 55°C | 3 A/dm ² | x | 40 min |
| 1,00 | 55°C | 3 A/dm ² | x | 60 min |
| 1,00 | 55°C | 2 A/dm ² | x | 30 min |
| 1,00 | 55°C | 2 A/dm ² | x | 60 min |
| 1,00 | 55°C | 2 A/dm ² | x | 90 min |
| 1,00 | 55°C | 1 A/dm ² | x | 60 min |
| 1,00 | 55°C | 1 A/dm ² | x | 120 min |
| 1,00 | 55°C | 1 A/dm ² | x | 180 min |

Durch die Zugabe von 5g/l Phosphonsäure wird bei einer Stromdichte von 1A/dm² ein maximaler Phosphorgehalt von 6,45% abgeschieden. Es ist festzustellen, dass die Beschichtungsdauer auf den Phosphorgehalt keinen Einfluss ausübt, allerdings die Schichtdicke beeinflusst.

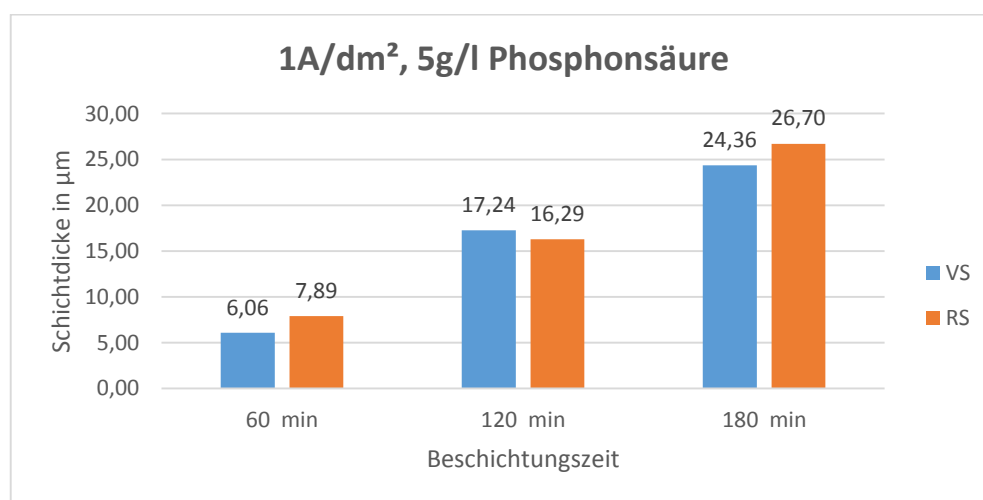


Abbildung 13: Abhängigkeit der Schichtdicke von der Beschichtungsdauer

Während der Beschichtung ist es notwendig den pH-Wert konstant auf 1 zu halten, da dieser während der Beschichtung steigt. Die Regulierung des pH-Wertes erfolgt mit Schwefelsäure 96%.

Eine Erhöhung der Konzentration auf 10g/l Phosphonsäure hat einen leichten Anstieg des Phosphorgehaltes zur Folge. So wird bei einer Stromdichte von 3A/dm² und 2A/dm² ein P-Gehalt von ca. 7% abgeschieden. Auffällig hingegen ist das Verhalten der Schichtdicke und des Phosphorgehaltes bei 1A/dm², siehe Abbildung 14.

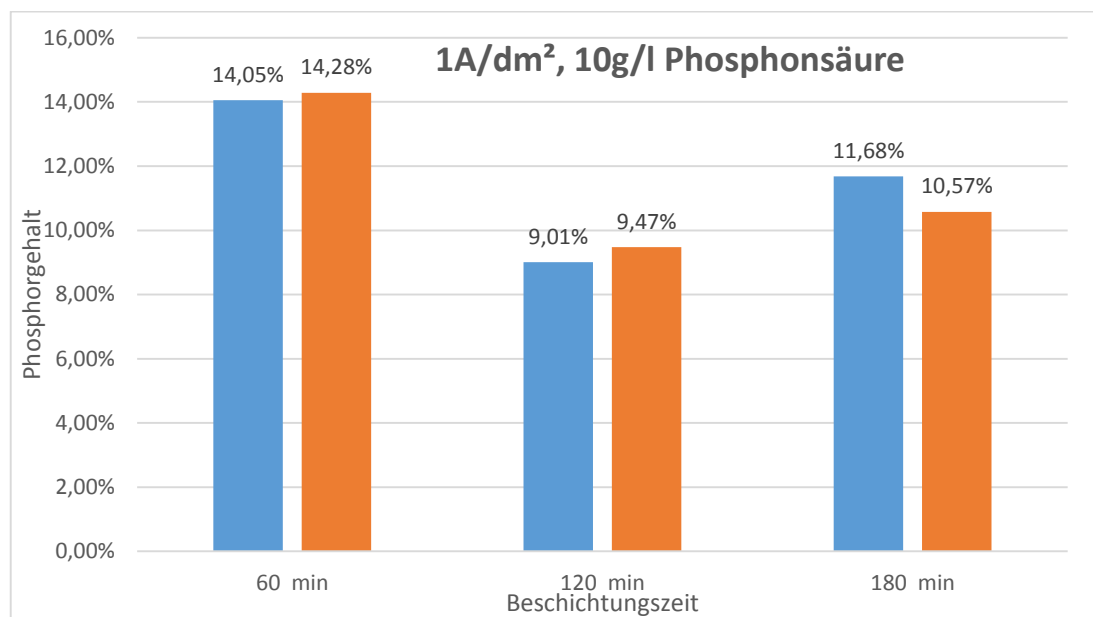


Abbildung 14: Phosphorgehalt bei einer Stromdichte von 1A/dm² bei unterschiedlichen Beschichtungszeiten

Der ermittelte Phosphorgehalt bei einer Beschichtungszeit von 60 Minuten erscheint im Zusammenhang mit den bisherigen P-Gehalten unrealistisch, da er gegenüber den vorherigen Werten einen deutlichen Anstieg verzeichnet. Wird nun die abgeschiedene Schicht in Abbildung 15 bei einer Beschichtungszeit von 60 Minuten betrachtet, ist eine sehr geringe Schichtabscheidung zu verzeichnen. Es wird vermutet, dass dem Nickelelektrolyten während der Beschichtung Additive entzogen wurden und somit die Badstabilität nicht mehr gewährleistet war. In diesem Zusammenhang ist zu bemerken, dass bei Abscheidung geringerer Schichtdicken deutlich höhere Phosphorgehalte in der Schicht auftreten.

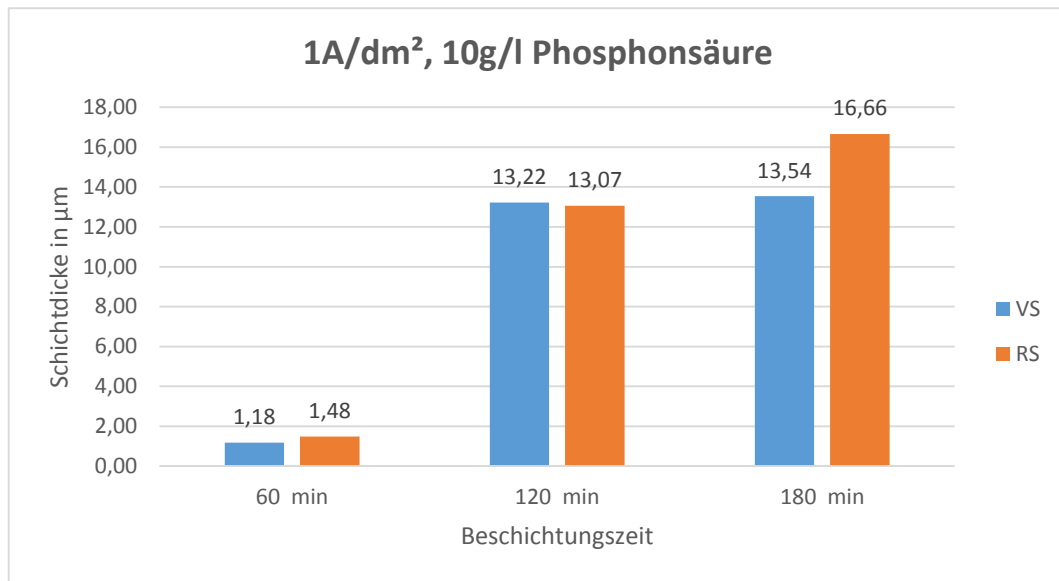


Abbildung 15: Schichtdicke bei einer Stromdichte von 1A/dm²

Nach einer Erhöhung der Konzentration auf 15g/l Phosphonsäure konnten die oben genannten Vermutungen bestätigt werden, dass es nur noch zu einer sehr geringen Schichtabscheidung kommt bei gleichzeitig hohem Phosphorgehalt. Die gemessenen Werte für den Phosphorgehalt und die Schichtdicke lagen bei allen verwendeten Stromdichten bei $S = 4\mu\text{m}$ und $P = 15\text{-}17\%$. Daraufhin wurden dem Elektrolyten die Additive Leveler (5ml) und Brightener (5ml) hinzugegeben, um die Badstabilität wieder herzustellen.

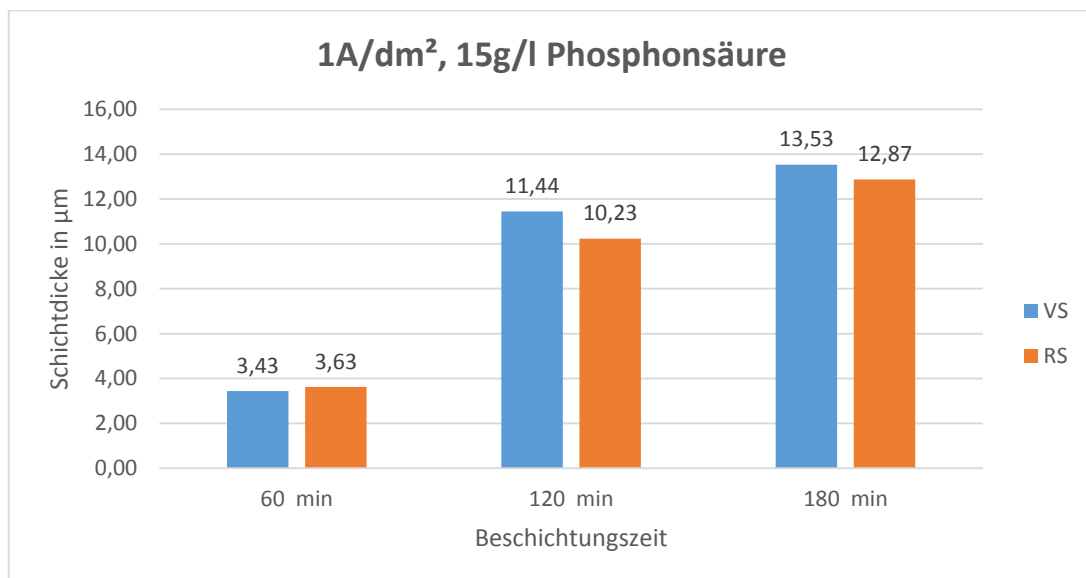


Abbildung 16: Schichtdicke bei einer Stromdichte von 1A/dm² und 15g/l Phosphonsäure unter Zugabe von Leveler und Brightener

Wie in Abbildung 16 zu sehen, konnte durch die Hinzugabe der Additive eine deutlich höhere Schichtdicke realisiert werden. Damit liegen auch die Phosphorgehalte (Abbildung 17) wieder in der erwarteten Größenordnung bei ca. 7-8% vor.

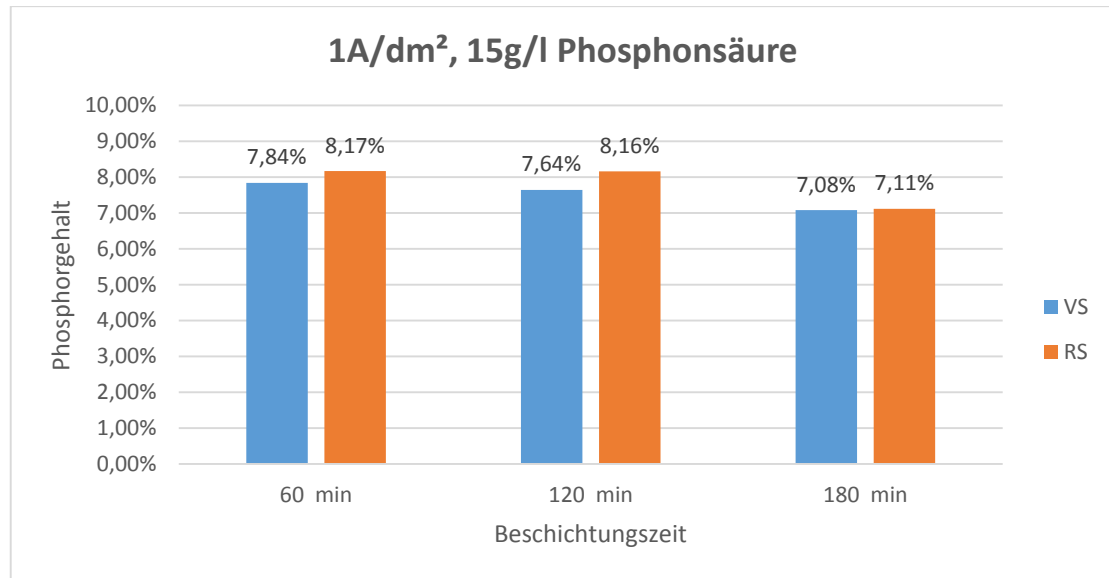


Abbildung 17: Phosphorgehalt bei einer Stromdichte von 1A/dm²

Die Versuche mit 20g/l Phosphonsäure weisen bei einer Stromdichte von 3A/dm² und bei gleichzeitig größer werdender Schichtdicke in Abhängigkeit der Beschichtungszeit einen abgeschiedenen Phosphorgehalt von 10%-12% auf, siehe Abbildung 18 und 19. Diese Werte erscheinen unter Berücksichtigung vorheriger Untersuchungen realistisch.

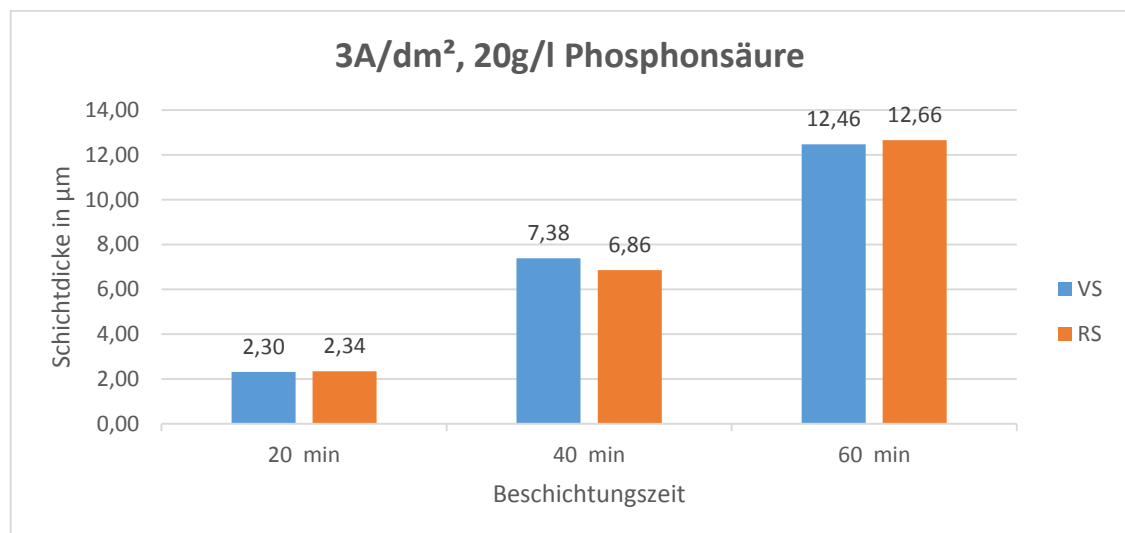


Abbildung 18: Schichtdicke bei 3A/dm² und 20g/l Phosphonsäure

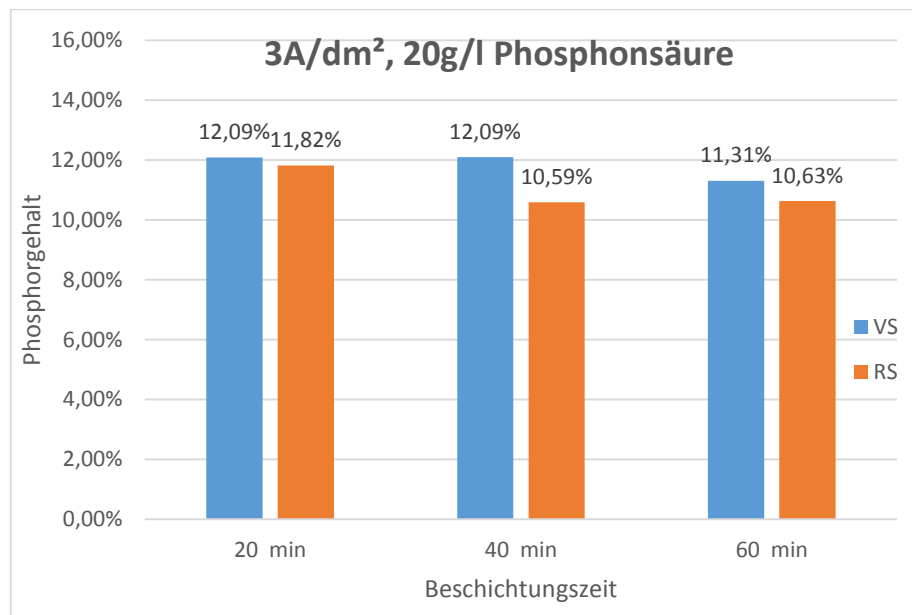


Abbildung 19: Phosphorgehalt bei 3A/dm² und 20g/l Phosphonsäure

Die Auswertung der beschichteten Bleche bei Stromdichten von 2A/dm² und 1A/dm² mit einer Konzentration von 20g/l Phosphonsäure zeigt jedoch wieder einen Verlust der Badstabilität. Die gemessene Schichtdicke von 0,5µm-2,5µm ist bei Versuchen mit 1A/dm² unabhängig von den Beschichtungszeiten 60 Minuten, 120 Minuten und 180 Minuten bei einem Phosphorgehalt von 15%-18% zu gering. Auch hier ist wiederholt festzustellen, dass in Folge mangelnder Badstabilität geringe Schichtdicken mit erhöhten Phosphorgehalt abgeschieden werden.

Obwohl die Schichtqualität des mit Natriumhypophosphit modifizierten Elektrolyten sehr schlecht war, wurden Ronden und Winkelbleche bei einer Konzentration von 2,5g/l NH und einem pH-Wert von 4 beschichtet, um einen Vergleich zwischen den beiden verwendeten Säuren bezüglich Härte, Verschleiß und Korrosion zu erhalten. Der abgeschiedene Phosphorgehalt dieser Schicht beträgt 6%.

4.2 Ergebnisse der Verschleißmessung

Eine der wichtigsten Eigenschaften einer Schicht ist die Verschleißfestigkeit, da diese einen maßgeblichen Einfluss auf die Lebensdauer des beschichteten Werkstückes hat. Die in dieser Arbeit verwendeten Schichten sind in ihrer Struktur und chemischen Zusammensetzung sehr verschieden und lassen somit unterschiedliche Verschleißwerte erwarten. Besonders interessant ist dabei der Einfluss einer Wärmebehandlung, speziell auf die hier verwendeten Dispersionsschichten und selbst abgeschiedenen galvanischen Schichten.

4.2.1 Galvanische Schichten

Für Untersuchungen an galvanischen Schichten wurden die aus dem modifizierten Nickel-elektrolyten abgeschiedenen Nickel-Phosphor-Schichten der Hochschule Mittweida verwendet. Weiterhin wurde eine reine galvanische Nickelschicht abgeschieden, um Unterschiede bezüglich des Verschleißverhaltens zu beschreiben.

Tabelle 9: Ermittelte Verschleißrate galvanisch abgeschiedener Schichten vor der Wärmebehandlung

| Verfahren | Verschleißrate in $\text{m}^3/(\text{N}\cdot\text{m})\cdot 10^{-15}$ |
|--------------------|--|
| galNiP + 5g/l PS | 14,22 |
| galNiP + 10g/l PS | 9,48 |
| galNiP + 15g/l PS | 13,06 |
| galNiP + 20g/l PS | 19,2 |
| galNiP + 2,5g/l NH | 23,82 |
| galvanisch Nickel | 5,53 |

Wie in Tabelle 9 ersichtlich, besitzt die reine Nickelschicht eine niedrigere Verschleißrate als die NiP-Schichten. Anhand der ermittelten Verschleißraten bei unterschiedlichen Konzentrationen mit Phosphonsäure zeichnet sich ab, dass eine höhere Konzentration und damit ein höherer Phosphorgehalt einen schlechteren Verschleißschutz bewirken. Die Abweichung der ermittelten Verschleißrate bei 5g/l Phosphonsäure mit $14,22 \text{ m}^3/(\text{N}\cdot\text{m})\cdot 10^{-15}$ beruht möglicherweise auf einen Messfehler. Außerdem kann geschlussfolgert werden, dass die Anwendung von Natriumhypophosphit zu einen schlechteren Verschleißschutz führt.

Tabelle 10: Ermittelte Verschleißrate galvanisch abgeschiedener Schichten nach der Wärmebehandlung

| Verfahren | Verschleißrate in $\text{m}^3/(\text{N}\cdot\text{m})\cdot 10^{-15}$ |
|--------------------|--|
| galNiP + 5g/l PS | 12,53 |
| galNiP + 10g/l PS | 17,92 |
| galNiP + 15g/l PS | 21,89 |
| galNiP + 20g/l PS | 20,01 |
| galNiP + 2,5g/l NH | 26,45 |
| galvanisch Nickel | keine Kalotte |

Das Tempern der Schichten führt zu veränderten Verschleißraten. Auffällig ist, dass bei der galvanischen Nickelschicht keine Kalotten in die Schicht hineingeschliffen werden konnten. Dies deutet auf eine sehr verschleißfeste Schicht hin. Es ist festzustellen, dass sich eine starke über die ganze Fläche verteilte Blasenbildung negativ auf die Schichtqualität der reinen Nickelschicht auswirkt. Bei den galvanischen Nickel-Phosphor-Schichten vergrößern sich Verschleißraten durch die Wärmebehandlung. Unter Einfluss einer thermischen Nachbehandlung bei 400°C vermindert sich so der Verschleißschutz dieser galvanischen NiP-Schichten bei Schichtdicken von ca. 10µm.

4.2.2 Chemisch-Nickel-Dispersionsschichten

Die Ergebnisse der Verschleißuntersuchungen an den Dispersionsschichten sind in Tabelle 11 und 12 dargestellt.

Tabelle 11: Ermittelte Verschleißrate von Dispersionsschichten vor dem Tempern

| Dispersion | Verschleißrate in $\text{m}^3/(\text{N}\cdot\text{m})\cdot 10^{-15}$ |
|------------|--|
| PTFE | 25,49 |
| hBN | 20 |
| SiC | 17,68 |

Es ist zu beobachten, dass im abgeschiedenen Zustand SiC die geringste Verschleißrate besitzt. Dies war anzunehmen, da die Feststoffeinlagerung mit SiC eine sehr harte und widerstandsfähige Schicht erzeugt, siehe Tabelle 3 in 2.3. Die Einlagerung von Polytetrafluorethylen führt in diesem Zusammenhang zum schlechtesten Verschleißschutz der hier untersuchten Dispersionen. Hexagonales Bornitrid liegt mit seinem Verschleißwert zwischen dem von

PTFE und SiC. Im Vergleich zu den galvanisch abgeschiedenen Schichten mit Phosphorsäure lässt sich beschreiben, dass die Dispersionsschichten einen schlechteren Verschleißschutz zeigen. Nur die Dispersionsschicht SiC nähert sich den Werten der galvanischen Nickel-Phosphor-Schichten. Die reine abgeschiedene Nickelschicht ist gegenüber den Dispersionsschichten allerdings deutlich verschleißfester.

Tabelle 12: Ermittelte Verschleißrate von Dispersionsschichten nach der Wärmebehandlung

| Dispersion | Verschleißrate in $\text{m}^3/(\text{N}\cdot\text{m})\cdot 10^{-15}$ |
|------------|--|
| PTFE | 51,58 |
| hBN | 21,27 |
| SiC | 12,32 |

Wie in Tabelle 12 zeigt, beeinflusst die thermische Nachbehandlung das Verschleißverhalten der Dispersionsschichten sehr unterschiedlich. So ist bei der Einlagerung von PTFE eine deutliche Erhöhung der Verschleißrate festzustellen. Der Wert der Verschleißrate hat sich im Gegensatz zu dem Wert im abgeschiedenen Zustand verdoppelt. Dieses Verhalten ist damit zu erklären, dass PTFE nur eine Temperaturbeständigkeit von bis zu 250°C besitzt[14]. Da das Tempern in Temperaturbereichen von 400°C durchgeführt wurde, ist es durch die zu hohe Temperatur zum Aufschmelzen der PTFE-Partikel innerhalb der Schicht gekommen, was maßgeblich das Verschleißverhalten negativ beeinflusst hat.

Im Gegensatz dazu konnte das Verschleißverhalten der Schicht mit Siliziumcarbideinlagerungen verbessert werden. Der Materialabtrag nach der thermischen Behandlung ist geringer geworden.

Hexagonales Bornitrid weist hingegen kaum eine Veränderung auf. Die ermittelte Verschleißrate hat sich nur minimal erhöht. Hier lässt sich also feststellen, dass eine thermische Nachbehandlung von 400°C bei einer Zeit von 90 Minuten das Verschleißverhalten nur unwesentlich beeinflusst. Verglichen mit den in Absatz 4.2.1 untersuchten galvanischen Schichten zeigt sich, dass die Verschleißrate von hBN nach der Wärmebehandlung der Größenordnung der galvanischen Nickel-Phosphor-Schichten entspricht. Des Weiteren sind die galvanischen NiP-Schichten deutlich verschleißfester als die Schicht mit PTFE-Einlagerung.

4.2.3 Chemisch-Nickel-Legierungen

Von besonderer Bedeutung sind die Ergebnisse der Verschleißmessung von chemisch abgeschiedener Nickel-Legierungen, siehe Tabelle 13.

Tabelle 13: Ermittelte Verschleißrate von Chemisch-Nickel-Legierungen vor der Wärmebehandlung

| Verfahren | Verschleißrate in $\text{m}^3/(\text{N}\cdot\text{m})\cdot 10^{-15}$ |
|-------------------------|--|
| A NiB | 12,65 |
| B High-Phos | 27,88 |
| B Mid-Phos | 17,27 |
| C High-Phos | 34,07 |
| C High-Phos (2) | 35,69 |
| C im Becherglas 4,4 MTO | 36,32 |
| C im Becherglas 6,2 MTO | 38,91 |
| C im Becherglas 6,7 MTO | keine Kalotte |

Bei der Verschleißprüfung chemisch abgeschiedener Nickellegierungen ist zu erkennen, dass Nickel-Bor erwartungsgemäß die widerstandsfähigste Schicht im abgeschiedenen Zustand besitzt. Das Element Bor weist hohe Härte und Zugfestigkeit auf[15]. Die Verschleißrate ist im Vergleich zu den Nickel-Phosphor-Schichten daher deutlich geringer. Weiter ist zu festzustellen, dass High-Phos-Schichten eine deutlich höhere Verschleißrate besitzen als Mid-Phos-Schichten. Damit bestätigt sich die Annahme, dass bei niedrigerem Phosphorgehalt der Verschleißschutz höher ist. Die abgeschiedenen Schichten aus dem High-Phos-Elektrolyten von C weisen höhere Verschleißraten auf. Die im Becherglas abgeschiedenen Nickel-Phosphor-Schichten bei unterschiedlichen MTOs zeigen leichte Veränderungen bezüglich des Verschleißes. So bewirkt eine Erhöhung des Badalters von 4,4 MTO auf 6,2 MTO eine leichte Steigerung der Verschleißrate.

Bei der Durchführung des Kalotten-Schliff-Verfahrens entstanden häufig nicht auswertbare Kalottenbildungen. Besonders auffällig ist diese Erscheinung bei der Schicht des im Becherglas abgeschiedenen Elektrolyten mit einem MTO von 6,7. Trotz mehrerer Versuche konnte keine aussagefähige Kalotte in die Schicht hineingeschliffen werden.

Tabelle 14: Ermittelte Verschleißrate von Chemisch-Nickel-Legierungen nach der Wärmebehandlung

| Verfahren | Verschleißrate in $\text{m}^3/(\text{N}\cdot\text{m})\cdot 10^{-15}$ |
|-------------------------|--|
| A NiB | 10,67 |
| B High-Phos | 31,74 |
| B Mid-Phos | 16,03 |
| C High-Phos | 33,17 |
| C High-Phos (2) | keine Kalotte |
| C im Becherglas 4,4 MTO | 30,11 |
| C im Becherglas 6,2 MTO | 32,74 |
| C im Becherglas 6,7 MTO | 12,72 |

Die ermittelten Verschleißraten nach dem Tempern bei 400°C (siehe Tabelle 14), zeigen nur geringfügige Änderungen. Dabei weist die Nickel-Bor-Legierung eine leichte Verbesserung des Verschleißschutzes auf. Ebenfalls konnte das Verschleißverhalten der High-Phos-Schichten leicht verbessert werden.

Auffällig verhalten sich die abgeschiedenen Schichten von C High-Phos (2) und C im Becherglas mit einem Badalter von 6,7 MTO. Die abgeschiedene Schicht mit dem höchsten Badalter besitzt nach der Wärmebehandlung im Vergleich zu den anderen Schichten einen deutlich besseren Verschleißschutz. Entgegengesetzt ist das Ergebnis der C High-Phos (2) Schicht. Es konnte keine Kalotte in die Schicht eingeschliffen werden. Es wird vermutet, dass sich mit höherem Badalter die Badstabilität vermindert.

Die erzielten Ergebnisse geben Aufschluss über das Verschleißverhalten der untersuchten Schichten. Dabei ist festzustellen, dass die eigens entwickelten galvanischen Schichten im abgeschiedenen Zustand einen besseren Verschleißschutz bieten als die chemisch abgeschiedenen Schichten. Eine Wärmebehandlung bei 400°C und 90 Minuten hat zur Folge, dass die Verschleißraten der galvanischen NiP-Schichten erhöht werden. Im Gegensatz dazu verbessert sich das Verschleißverhalten der chemischen Schichten. Die geringste Verschleißrate konnte bei der reinen galvanischen Nickel-Schicht festgestellt werden. Damit zeigt sich, dass eine reine abgeschiedene Nickel-Schicht ohne Phosphoranteil einen besseren Verschleißschutz bietet als Nickel-Schichten mit P-Anteilen. In den Anlagen Teil 3 befinden sich Kalotten-Bilder der untersuchten Schichten.

4.3 Ergebnisse der Härtemessung

Eine weitere wichtige und aussagefähige Schichteigenschaft ist die Härte, welche in folgenden Auswertungen diskutiert werden soll. Auch hier soll der Einfluss einer thermischen Nachbehandlung auf die unterschiedlichen Schichten charakterisiert werden, um deren Anwendbarkeit zu definieren. Die mit Hilfe der Härtemessung ermittelten Mindestschichtdicken werden in Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 15: Mindestschichtdicken der Ronden

| Verfahren | Mindestschichtdicke in μm |
|-------------------------|--------------------------------------|
| galNiP + 5g/l PS | 8,55 |
| galNiP + 10g/l PS | 8,55 |
| galNiP + 15g/l PS | 8,4 |
| galNiP + 20g/l PS | 10,5 |
| galNiP + 2,5g/l NH | 10,2 |
| galvanischNickel | 10,2 |
| C High-Phos | 10,05 |
| C Heiche (2) | 8,7 |
| C im Becherglas 4,4 MTO | 10,65 |
| C im Becherglas 6,2 MTO | 9,3 |
| C im Becherglas 6,7 MTO | 16,5 |
| A NiB | 7,95 |
| B PTFE | 10,5 |
| B Mid-Phos | 9 |
| B hBN | 7,5 |
| B High-Phos | 9,6 |
| B SiC | 6,75 |

4.3.1 Galvanische Schichten

Die abgeschiedenen Nickel-Phosphor Schichten des modifizierten Nickelelektrolyten weisen unterschiedliche Härtewerte in Abhängigkeit des Phosphorgehaltes auf. Wie in Tabelle 16 zu sehen liegen die Härtewerte bei einem Phosphorgehalt von 6-9% bei ca. 600HV0,01. Damit zeigt sich, dass die galvanisch abgeschiedenen Schichten mit Phosphonsäure im Mid-Phos-Bereich ohne thermische Nachbehandlung schon eine relativ hohe Härte aufweisen.

Tabelle 16: Härtewerte galvanisch abgeschiedener Schichten vor der Wärmebehandlung bei Schichtdicken von 10µm

| Verfahren | Härtewert in HV0,01 | Phosphorgehalt in % |
|--------------------|---------------------|---------------------|
| galNiP + 5g/l PS | 569 | 6 |
| galNiP + 10g/l PS | 591 | 7 |
| galNiP + 15g/l PS | 595 | 8-9 |
| galNiP + 20g/l PS | 382 | 10-12 |
| galNiP + 2,5g/l NH | 452 | 6-7 |
| galvanisch Nickel | 406 | 0 |

Bei der auf Basis von Natriumhypophosphit mit einer Konzentration von 2,5g/l beschichteten Ronde beträgt die Härte 452HV0,01, also ca. 150HV weniger als die Schichten mit Phosphonsäure. Interessant ist der gemessene Härtewert der galvanischen Schicht mit einem Phosphorgehalt von 10-12%. Dieser Härtewert ist deutlich geringer im Vergleich zu Schichten mit einem P-Gehalt zwischen 7-9%. Es lässt sich daher vermuten, dass bei steigendem P-Gehalt die Härte abnimmt. Die abgeschiedene Nickelschicht ohne Phosphorgehalt weist eine Härte von ca. 400HV0,01 auf und liegt damit im erwarteten Bereich.

Tabelle 17: Härtewerte galvanisch abgeschiedener Schichten nach der Wärmebehandlung bei Schichtdicken von 10µm

| Verfahren | Härtewert in HV0,01 | Phosphorgehalt in % |
|--------------------|---------------------|---------------------|
| galNiP + 5g/l PS | 744 | 6 |
| galNiP + 10g/l PS | 1055 | 7 |
| galNiP + 15g/l PS | 1048 | 8-9 |
| galNiP + 20g/l PS | 884 | 10-12 |
| galNiP + 2,5g/l NH | 1216 | 6-7 |
| galvanisch Nickel | 271 | 0 |

Werden nun die ermittelten Härtewerte nach dem Temperprozess (siehe Tabelle 17) betrachtet, erweist sich ein Härteanstieg bei allen Schichten mit Ausnahme der reinen galvanischen Nickel-Schicht. Die Veränderung der Härte dieser Schicht wird in [16] diskutiert mit der Begründung, dass die Nickelschicht ab Temperaturen von 400°C rekristallisiert, bei einer gleichzeitigen Abnahme der Härte. Diese Aussage bestätigte sich im Versuch. Es ist weiterhin zu beobachten, dass bei der mit Natriumhypophosphit abgeschiedenen Schicht der

Härtewert am deutlichsten steigt, und zwar um das 3-fache auf 1200HV_{0,01}. Die abgeschiedenen NiP-Schichten aus den mit Phosphonsäure betriebenen Elektrolyten weisen ebenfalls eine Härtezunahme auf. Auffällig ist hierbei, dass bei einer Konzentration von 5g/l die Härte nur um 170HV gesteigert werden konnte. Bei Konzentrationen von 10g/l und 15g/l Phosphonsäure wurde ein höherer Anstieg der Härte festgestellt. Aufgrund der großen Ähnlichkeit von chemischen und galvanischen abgeschiedenen Nickel-Phosphor-Schichten wurden bereits im Vorfeld Härtesteigerungen der galvanischen Schichten von bis zu 1000HV - 1200HV erwartet. Die Erwartungen bestätigten sich durch die Untersuchungen. Auch weist die beschichtete Rondenprobe mit 20g/l Phosphonsäure eine sehr starke Härtesteigerung von 382HV_{0,01} auf 884HV_{0,01} auf.

4.3.2 Chemisch-Nickel-Dispersionsschichten

Die ermittelten Härtewerte der Dispersionsschichten sind in Abbildung 19 dargestellt.

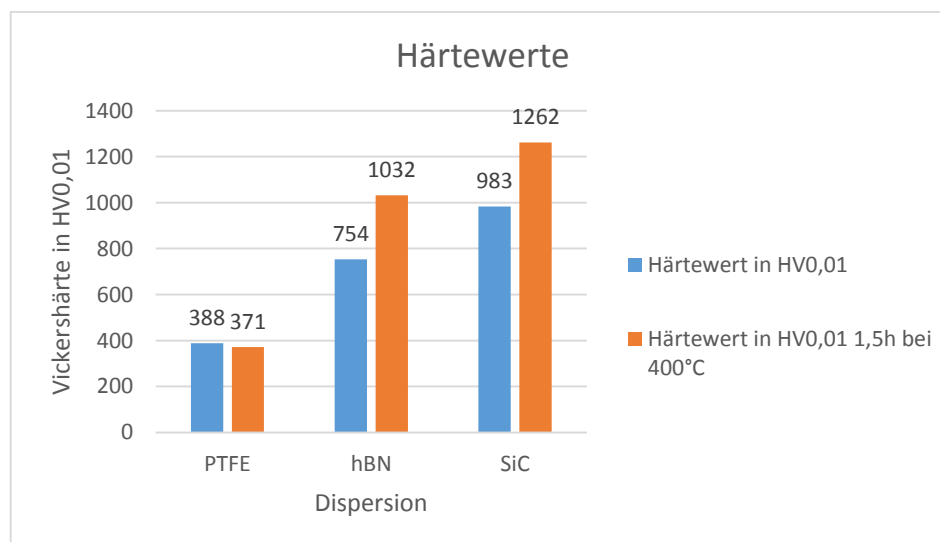


Abbildung 20: Härtewerte der Dispersionsschichten vor und nach der thermischen Nachbehandlung

Im abgeschiedenen Zustand besitzen die Dispersionsschichten SiC und hBN bereits hohe Härtewerte. Siliziumcarbid ist im Aufbau ähnlich wie Diamant und zählt daher mit zu den härtesten Stoffen. Aufgrund dieser Eigenschaft ist der hohe ermittelte Härtewert von 983HV_{0,01} zu erklären. Durch den Temperprozess konnte die Härte zusätzlich gesteigert werden auf 1262HV_{0,01}. Ähnlich verhält sich die Schicht mit hBN-Einlagerung. Auch hier resultiert eine relativ hohe Abscheidungshärte von 754HV_{0,01}, welche durch das

Tempern bis auf ca. 1000HV_{0,01} gesteigert werden konnte. Ganz im Gegensatz dazu verhält sich die Härte bei PTFE-Einlagerung. Im Vergleich zu den bisherigen Dispersionsschichten beträgt die Härte im abgeschiedenen Zustand nur geringe 388HV_{0,01}. Dieser Wert wurde im Vorfeld bereits erwartet, da PTFE ein Kunststoff ist, welcher nicht für hohe Härtewerte bekannt ist. Es ist hier festzustellen, dass durch das Tempern eine minimale Verschlechterung der Härte eintritt. Eine Erhöhung der Härte konnte in diesem Zusammenhang nicht erwartet werden, da es aufgrund der hohen Temperatur von 400°C, wie bereits in 4.2.2 erwähnt, zum Aufschmelzen der PTFE-Partikel kommt, was zur Beeinträchtigung der Struktur und der damit verbundenen Härte führt.

4.3.3 Chemisch-Nickel-Legierungen

Tabelle 18: Härtewerte chemisch abgeschiedener Nickel-Legierungen vor der Wärmebehandlung

| Verfahren | Härtewert in HV _{0,01} |
|--------------------------------|---------------------------------|
| A NiB | 686 |
| B High-Phos | 453 |
| B Mid-Phos | 523 |
| C High-Phos | 425 |
| C High-Phos (2) | 560 |
| C im Becherglas 4,4 MTO | 486 |
| C im Becherglas 6,2 MTO | 368 |
| C im Becherglas 6,7 MTO | 147 |

Das Legierungssystem Nickel-Bor zeichnet sich durch einen hohen Härtewert von 686HV_{0,01} im Abscheidungs Zustand aus. Dieser hohe Wert beruht darauf, dass das Element Bor mit zu den härtesten Elementen gehört und somit die Härte der Schicht wesentlich beeinflusst wird. Die Härte der hier untersuchten Nickel-Phosphor-Schichten liegt zwischen 368HV_{0,01} und 560HV_{0,01}. Typische Härtewerte von Chemisch-Nickel-Schichten im abgeschiedenen Zustand betragen im allgemeinen 400HV_{0,01}-500HV_{0,01}. Die gemessenen Härtewerte der abgeschiedenen Schichten mit unterschiedlichen MTOs zeigen, dass ein höheres Badalter eine geringere Härte mit sich bringt. Weiterhin wird deutlich, dass Schichten mit mittlerem Phosphorgehalt eine höhere Härte im abgeschiedenen Zustand aufweisen als High-Phos-Schichten.

Tabelle 19: Härtewerte chemisch abgeschiedener Nickel-Legierungen nach der Wärmebehandlung

| Verfahren | Härtewert in HV0,01 |
|-------------------------|---------------------|
| A NiB | 185 |
| B High-Phos | 840 |
| B Mid-Phos | 1118 |
| C High-Phos | 1006 |
| C High-Phos (2) | 1037 |
| C im Becherglas 4,4 MTO | 910 |
| C im Becherglas 6,2 MTO | 795 |
| C im Becherglas 6,7 MTO | 146 |

Der Temperprozess bei 400°C und einer Wärmebehandlungszeit von 90 Minuten bewirkt bei der chemischen Nickel-Bor-Legierung eine deutliche Härteabnahme. Es wird vermutet, dass die hohe Temperatur ein Aufschmelzen der Borbestandteile in der Schicht bewirkt, woraus eine deutliche Härteminderung resultiert. Durch die thermische Nachbehandlung ist bei fast allen NiP-Schichten eine deutliche Härtesteigerung zu verzeichnen. Die abgeschiedene Schicht von C im Becherglas bei einem Badalter von 6,7 MTO zeigt als einzige Schicht keine Veränderung des Härtewertes. Aufgrund des hohen Badalters und der entsprechenden geringen Badstabilität konnte keine Veränderung der Härte erzielt werden.

4.4 Auswertung zum Korrosionsverhalten

Die Prüfung der beschichteten Winkelbleche durch den neutralen Salzsprühnebeltest soll das Korrosionsverhalten der in dieser Arbeit verwendeten Schichten beschreiben. Ausgewertet werden alle Proben gleichermaßen nach folgenden Kriterien:

- Ort des Auftretens von Korrosionsprodukten
- Zeitpunkt des Auftretens von Korrosionsprodukten
- Korrosionsart

Tabelle 20: Ergebnisse der Korrosionsprüfung an Winkelblechen mit Schichtdicken von ca.10µm

| Verfahren | Art der Korrosion | Dauer | Ort des Auftretens von Korrosion |
|-------------------------|-------------------|-------|----------------------------------|
| B SiC | Rotrost | 24h | Kanten+Bohrung |
| B PTFE | Rotrost | 96h | Fläche+Bohrung |
| B hBN | Rotrost | 24h | Kanten+Bohrung |
| A NiB | Rotrost | 24h | auf ganzer Fläche verteilt |
| B Mid-Phos | Rotrost | 24h | Kanten+Bohrung |
| B High-Phos | Rotrost | 504h | Bohrung |
| C High-Phos | Rotrost | 48h | Kanten+Bohrung |
| C High-Phos (2) | Rotrost | 24h | Kanten+Bohrung |
| C im Becherglas 4,4 MTO | Rotrost | 24h | Kanten+Bohrung |
| C im Becherglas 6,2 MTO | Rotrost | 24h | Kanten+Bohrung |
| C im Becherglas 6,7 MTO | Rotrost | 24h | Kanten+Bohrung |
| galvNiP 5g/l PS | Rotrost | 24h | Kanten+Bohrung |
| galvNiP 10g/l PS | Rotrost | 24h | Bohrung |
| galvNiP 15g/l PS | Rotrost | 24h | Kanten+Bohrung |
| galvNiP 20g/l PS | Rotrost | 24h | auf ganzer Fläche verteilt |
| galNiP 2,5g/l NH | Rotrost | 24h | Bohrung |

Die in Tabelle 20 angegebenen Werte beziehen sich alle auf die erstmalige Sichtung von Korrosionsprodukten. Es stellt sich heraus, dass viele Proben bereits nach 24h korrosive Merkmale aufweisen, so auch die beschichteten Winkelbleche der eigens entwickelten galvanischen Nickel-Phosphor-Schichten des modifizierten Glanznickelelektrolyten BECE NICORSIT EPG. In fast allen Fällen zeigt sich außerdem, dass die Korrosionsbildung hauptsächlich von den Kanten und der Bohrung des beschichteten Winkelbleches ausgeht. Der größte Korrosionsschutz aller Schichten konnte bei der High-Phos-Schicht von B festgestellt werden. Erste Korrosionsmerkmale traten erst nach 504h Stunden auf. In der Literatur wird

ausgewiesen, dass Chemisch-Nickel-Schichten den neutralen Salzsprühnebeltest mit >400h bestehen. Bei den hier untersuchten Proben mit Schichtdicken von 10µm konnte dieser Wert nur bei der High-Phos-Schicht von B festgestellt werden. Die Schichten des von C untersuchten Elektrolyten zeigen einen deutlich schlechteren Korrosionsschutz. Bei fast allen Proben kam es nach 24h zu korrosiven Merkmalen. Ebenfalls ist ein geringer Korrosionsschutz bei den verwendeten Dispersionsschichten zu verzeichnen, wobei die Einlagerung von PTFE noch den besten Schutz bietet.

5. Zusammenfassung

Für die Entwicklung und Validierung eines galvanischen Nickel-Phosphor-Elektrolyten wurde der Glanznickelelektrolyt BECE NICORSIT EPG mit Hilfe von Phosphonensäure so modifiziert, dass eine glänzende, geschlossene und porenfreie Schicht bei Stromdichten von 1A/dm^2 - 3A/dm^2 abgeschieden werden konnte. Eine Modifizierung des Glanznickelelektrolyten mit Natriumhypophosphit führte zur Abscheidung einer sehr schlechten Schichtqualität, weshalb weitere Versuche nur auf Basis von Phosphonsäure durchgeführt wurden.

Im nächsten Schritt wurden weitere Untersuchungen bei unterschiedlichen Phosphorsäure-Konzentrationen unternommen, um die Abhängigkeiten zwischen Konzentration und Phosphorgehalt/Schichtdicke zu ergründen. Dabei konnten galvanische NiP-Schichten mit Phosphorgehalten von 6%-12% abgeschieden werden. Zu beachten ist, dass es während der Beschichtung zum Verbrauch von Additiven kommt, die in kleinen Mengen nachgegeben werden müssen, um die Elektrolytstabilität zu gewährleisten. In diesen Zusammenhang konnten auch bei geringen Schichtdicken erhöhte Phosphorgehalte in der Schicht ermittelt werden.

Prozessdaten des modifizierten Glanznickelelektrolyten:

| | |
|----------------|-------------------------------------|
| Nickel: | 55g/l |
| Chlorid: | 30g/l |
| Borsäure: | 30g/l |
| Phosphonsäure: | 5g/l-20g/l |
| Temperatur: | 55°C |
| pH-Wert: | 1 |
| Stromdichte: | 1A/dm^2 - 3A/dm^2 |
| Anode: | 2 lösliche Nickelanoden |

Um die abgeschiedenen galvanischen NiP-Schichten einordnen und analysieren zu können, wurden mehrere Schichten mit einer Schichtdicke von 10µm verwendet, die vergleichend auf Härte, Verschleiß und Korrosion hin untersucht wurden. Dabei zeigt sich, dass die eigens entwickelten galvanischen NiP-Schichten einen besseren Verschleißschutz bieten als die chemischen NiP-Schichten. Generell wird der Verschleißschutz durch thermische Nachbehandlung bei 400°C nur minimal beeinflusst. Die Härtewerte der galvanischen und chemischen Nickel-Phosphor-Schichten bewegen sich in ähnlichen Größenverhältnissen. Die untersuchten Dispersionsschichten zeigen aufgrund der hohen Temperatur beim Tempern unterschiedliches Verhalten bezüglich Härte und Verschleiß. Eine komplette Übersicht aller verwendeten Schichten und deren erzielten Werte befindet sich im Anhang, siehe Anlagen Teil 4. Untersuchungen mit dem neutralen Salzsprühnebeltest ergaben einen schlechten Korrosionsschutz bei fast allen beschichteten Winkelblechen. Die beste Korrosionsbeständigkeit konnte bei High-Phos-Schichten nachgewiesen werden. Um das Korrosionsverhalten zu optimieren empfehlen sich größere Schichtdicken.

Literatur

- [1] <http://www.siodla-gmbh.de/03-06-13-backup-old/schicht3.jpg>; 15.08.2014
- [2] Bericht: Funktionelle chemische Nickelabscheidung für Korrosions- und Verschleißschutz; Galvanotechnik 1989, Heft 10, S.3444
- [3] Funktionelle chemische Vernickelung; Bericht über ein Kolloquium der DGO und des VDI-Technologiezentrums, Physikalische Technologien am 14. März 1989 in Düsseldorf; Galvanotechnik 1989, Heft 5, S.1608
- [4] Bericht: Funktionelle chemische Nickelabscheidung für Korrosions- und Verschleißschutz; Galvanotechnik 1989, Heft 10, S.3442
- [5] Elektrolytisch abgeschiedene Nickel-Phosphor-Legierungen – Funktionswerkstoffe mit unterschätztem Potential?, Dr. Franz Gaßner, Schwäbisch Gmünd; pdf
- [6] Klaus-Peter Müller, „Praktische Oberflächentechnik“, 4. Auflage, Vieweg-Verlag, S.334
- [7] <http://www.demartin.com/page/148>; 13.08.2014
- [8] Datenblatt Nickelelektrolyt
- [9] http://www.weltderphysik.de/typo3temp/GB/20110610_Prinzip_WdP_beef9f36fe_5e1eb0076d.png; 19.08.2014
- [10] kaloMAX NT Handbuch
- [11] http://www.daylight-medienserver.com/uploads/pics/hp_IKTS_Vickers-Eindruck.jpg; 15.08.2014
- [12] http://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Case_hardened_steel-vickers_hardness_test.png; 15.08.2014
- [13] DIN EN ISO 6507-1
- [14] <http://www.demartin.com/page/104>; 28.08.2014
- [15] <http://de.wikipedia.org/wiki/Bor#Eigenschaften>; 28.08.2014
- [16] „Über die Mikrostruktur und die Eigenschaften von galvanisch abgeschiedenen Nickelschichten“, Druckschrift, Fortschrittsbericht des VDI, Müller, S.73-76, 1987

Anlagen

| | |
|--------------|-----|
| Teil 1 | iii |
| Teil 2 | iv |
| Teil 3 | v |
| Teil 4 | vi |

Anlagen, Teil 1

Datenblatt des Glanznickelelektrolyten BECE NECORSIT EPG

Anlagen, Teil 2

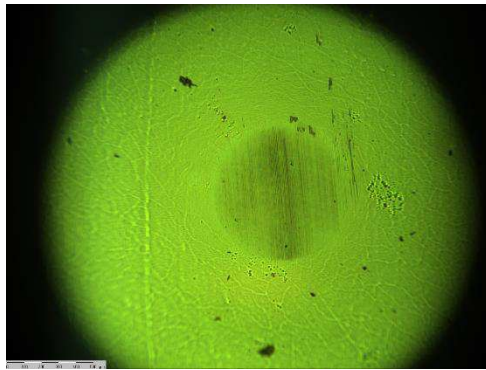
Schichtbeurteilung der durchgeführten Screening-Versuche

| Phosphonsäure, beschichtet jeweils 10 min | | | | | |
|---|-------------|--------------|-----------------------------|-----------------|------------------------|
| | pH-Wert | Temperatur T | Stromdichte \vec{j} | Konzentration c | |
| Min | 1,00 | 45°C | 2,0 A/dm² | 10,0 g/l | |
| Max | 2,00 | 60°C | 5,0 A/dm² | 20,0 g/l | Schichtqualität |
| 1 | 1,00 | 45°C | 2,0 A/dm ² | 10,0 g/l | gute glänzende Schicht |
| 2 | 1,00 | 45°C | 5,0 A/dm ² | 10,0 g/l | gute glänzende Schicht |
| 3 | 1,00 | 60°C | 2,0 A/dm ² | 10,0 g/l | gute glänzende Schicht |
| 4 | 1,00 | 60°C | 5,0 A/dm ² | 10,0 g/l | gute glänzende Schicht |
| 5 | 2,00 | 45°C | 2,0 A/dm ² | 10,0 g/l | glänzend, etwas matt |
| 6 | 2,00 | 45°C | 5,0 A/dm ² | 10,0 g/l | glänzend, etwas matt |
| 7 | 2,00 | 60°C | 2,0 A/dm ² | 10,0 g/l | glänzend, etwas matt |
| 8 | 2,00 | 60°C | 5,0 A/dm ² | 10,0 g/l | glänzend, etwas matt |
| 9 | 1,00 | 45°C | 2,0 A/dm ² | 20,0 g/l | gute glänzende Schicht |
| 10 | 1,00 | 45°C | 5,0 A/dm ² | 20,0 g/l | gute glänzende Schicht |
| 11 | 1,00 | 60°C | 2,0 A/dm ² | 20,0 g/l | gute glänzende Schicht |
| 12 | 1,00 | 60°C | 5,0 A/dm ² | 20,0 g/l | gute glänzende Schicht |
| 13 | 2,00 | 45°C | 2,0 A/dm ² | 20,0 g/l | glänzend, etwas matt |
| 14 | 2,00 | 45°C | 5,0 A/dm ² | 20,0 g/l | glänzend, etwas matt |
| 15 | 2,00 | 60°C | 2,0 A/dm ² | 20,0 g/l | glänzend, etwas matt |
| 16 | 2,00 | 60°C | 5,0 A/dm ² | 20,0 g/l | glänzend, etwas matt |

| Natriumhypophosphit, beschichtet jeweils 10 min | | | | | |
|---|-------------|--------------|-----------------------------|-----------------|------------------------|
| | pH-Wert | Temperatur T | Stromdichte \vec{j} | Konzentration c | |
| Min | 3,50 | 45°C | 2,0 A/dm² | 5,0 g/l | |
| Max | 4,00 | 60°C | 5,0 A/dm² | 10,0 g/l | Schichtqualität |
| 1 | 4,00 | 45°C | 2,0 A/dm ² | 5,0 g/l | matte Schicht |
| 2 | 4,00 | 45°C | 5,0 A/dm ² | 5,0 g/l | verbrannte Schicht |
| 3 | 4,00 | 60°C | 2,0 A/dm ² | 5,0 g/l | matte Schicht |
| 4 | 4,00 | 60°C | 5,0 A/dm ² | 5,0 g/l | verbrannte Schicht |
| 5 | 3,50 | 45°C | 2,0 A/dm ² | 5,0 g/l | matte Schicht |
| 6 | 3,50 | 45°C | 5,0 A/dm ² | 5,0 g/l | verbrannte Schicht |
| 7 | 3,50 | 60°C | 2,0 A/dm ² | 5,0 g/l | matte Schicht |
| 8 | 3,50 | 60°C | 5,0 A/dm ² | 5,0 g/l | verbrannte Schicht |
| 9 | 4,00 | 45°C | 2,0 A/dm ² | 10,0 g/l | matte Schicht |
| 10 | 4,00 | 45°C | 5,0 A/dm ² | 10,0 g/l | verbrannte Schicht |
| 11 | 4,00 | 60°C | 2,0 A/dm ² | 10,0 g/l | matte Schicht |
| 12 | 4,00 | 60°C | 5,0 A/dm ² | 10,0 g/l | verbrannte Schicht |
| 13 | 3,50 | 45°C | 2,0 A/dm ² | 10,0 g/l | matte Schicht |
| 14 | 3,50 | 45°C | 5,0 A/dm ² | 10,0 g/l | verbrannte Schicht |
| 15 | 3,50 | 60°C | 2,0 A/dm ² | 10,0 g/l | matte Schicht |
| 16 | 3,50 | 60°C | 5,0 A/dm ² | 10,0 g/l | verbrannte Schicht |

Anlagen, Teil 3

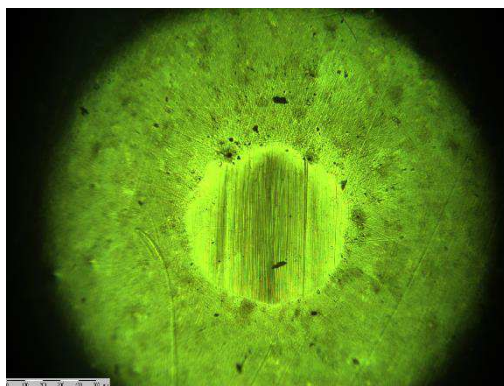
Kalotten-Schliff-Bilder



B High-Phos



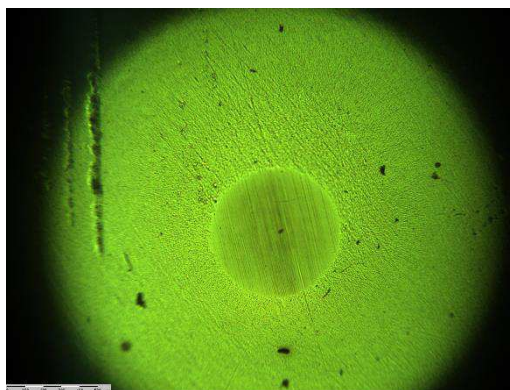
B..Mid-Phos



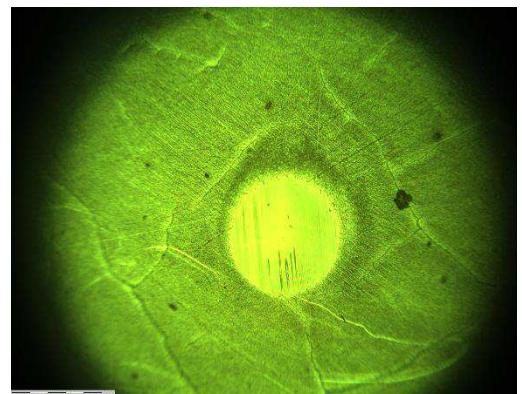
B Polytetrafluorethylen



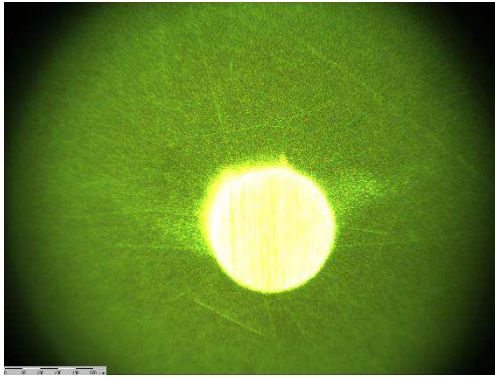
B Siliziumcarbid



B hexagonales bornitrid



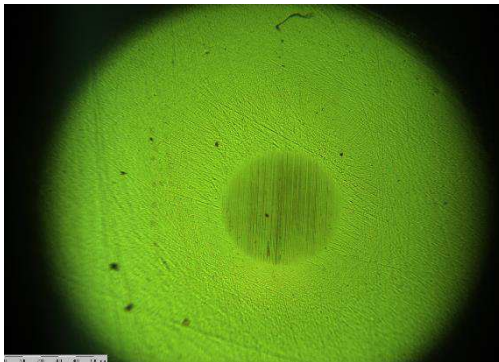
A Nickel-Bor



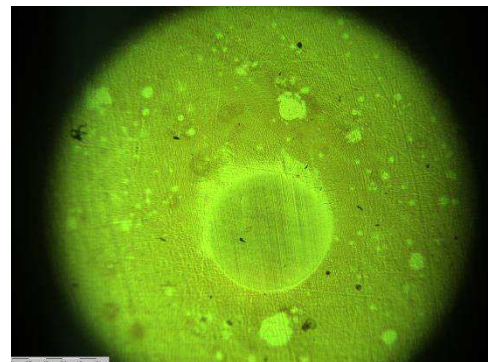
galNiP + 2,5g/l NH



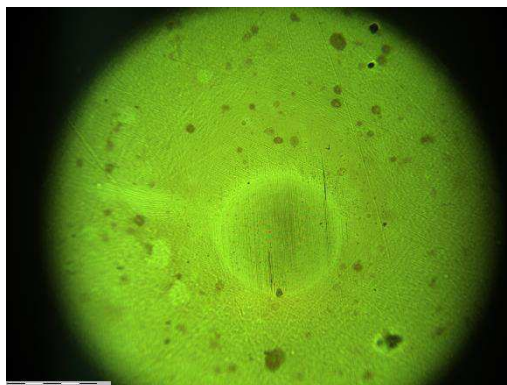
galNiP + 5g/l PS



galNiP + 10g/l PS



galNiP + 15g/l PS



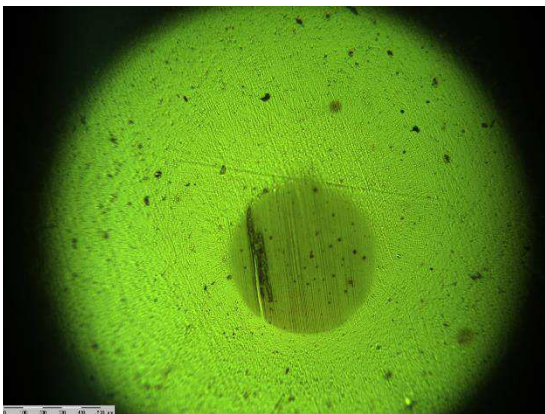
galNiP + 20g/l PS



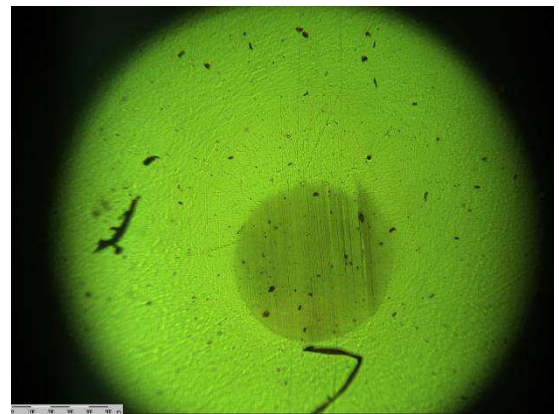
C High-Phos



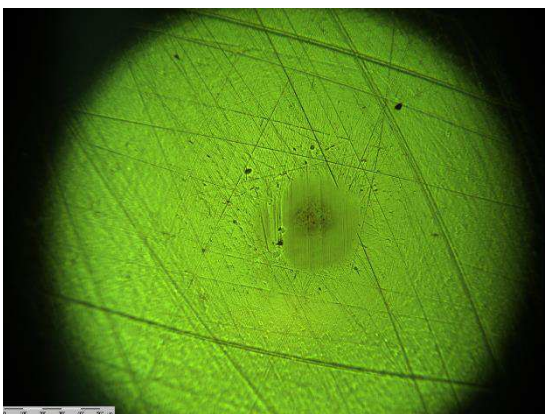
C High-Phos (2)



C im Becherglas 4,4 MTO



C im Becherglas 6,2 MTO



C im Becherglas 6,7 MTO

Anlagen Teil 4

Übersicht der verwendeten Schichten

| Verfahren | Verschleiß in $\text{m}^3/(\text{N}\cdot\text{m})\cdot 10^{-15}$ | Verschleiß mit Wärmebehandlung 400°C 1,5h Ronden | Härte in HV0,01 | Härte mit Wärmebehandlung 400°C 1,5h Ronden |
|----------------------------|--|---|-----------------|--|
| A NiB | 12,65 | 10,67 | 686 | 185 |
| B High-Phos | 27,88 | 31,74 | 453 | 840 |
| B Mid-Phos | 17,27 | 16,03 | 523 | 1118 |
| B PTFE | 25,49 | 51,58 | 388 | 371 |
| B hBN | 20 | 21,27 | 754 | 1032 |
| B SiC | 17,68 | 12,32 | 983 | 1262 |
| C High-Phos | 34,07 | 33,17 | 425 | 1006 |
| C High-Phos (2) | 35,69 | keine Kalotte | 560 | 1037 |
| C im Becherglas 4,4 MTO | 36,32 | 30,11 | 486 | 910 |
| C im Becherglas 6,2 MTO | 38,91 | 32,74 | 368 | 795 |
| C im Becherglas 6,7 MTO | keine Kalotte | 12,72 | 147 | 146 |
| galNiP + 5g/l PS | 14,22 | 12,53 | 569 | 744 |
| galNiP + 10g/l PS | 9,48 | 17,92 | 591 | 1055 |
| galNiP + 15g/l PS | 13,06 | 21,89 | 595 | 1048 |
| galNiP + 20g/l PS | 19,2 | 20,01 | 382 | 884 |
| galNiP + 2,5g/l NH | 23,82 | 26,45 | 452 | 1216 |
| galvanischNickel | 5,53 | keine Kalotte | 406 | 271 |

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Diese Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Mittweida, den 10.09.2014

Simon Bauer

Technisches Datenblatt
BECE NiCORSIT EPG
Galvanisches Glanz-Nickelbad

1. Beschreibung:

BECE NiCORSIT EPG ist ein galvanisches Glanz-Nickelbad, das duktile Niederschläge mit sehr guter Tiefenstreuung abscheidet.

BECE NiCORSIT EPG wurde speziell für die Leiterplattentechnologie entwickelt und liefert in Verbindung mit unserem Hartgoldbad **BECE GALORSIT-H** optimale Oberflächen für Steckerleisten und Schleifkontakte.

BECE NiCORSIT EPG ist so eingestellt, dass an Bohrungen der Leiterplatten und an den Kanten der Steckkontakte keine Kantenschwäche auftritt.

BECE NiCORSIT EPG kann als Unterlage für Bondgoldschichten (Aludraht- und Golddrahtbonding) eingesetzt werden.

BECE NiCORSIT EPG kann auch in der allgemeinen Galvanotechnik für Gestell- und Trommelware eingesetzt werden.

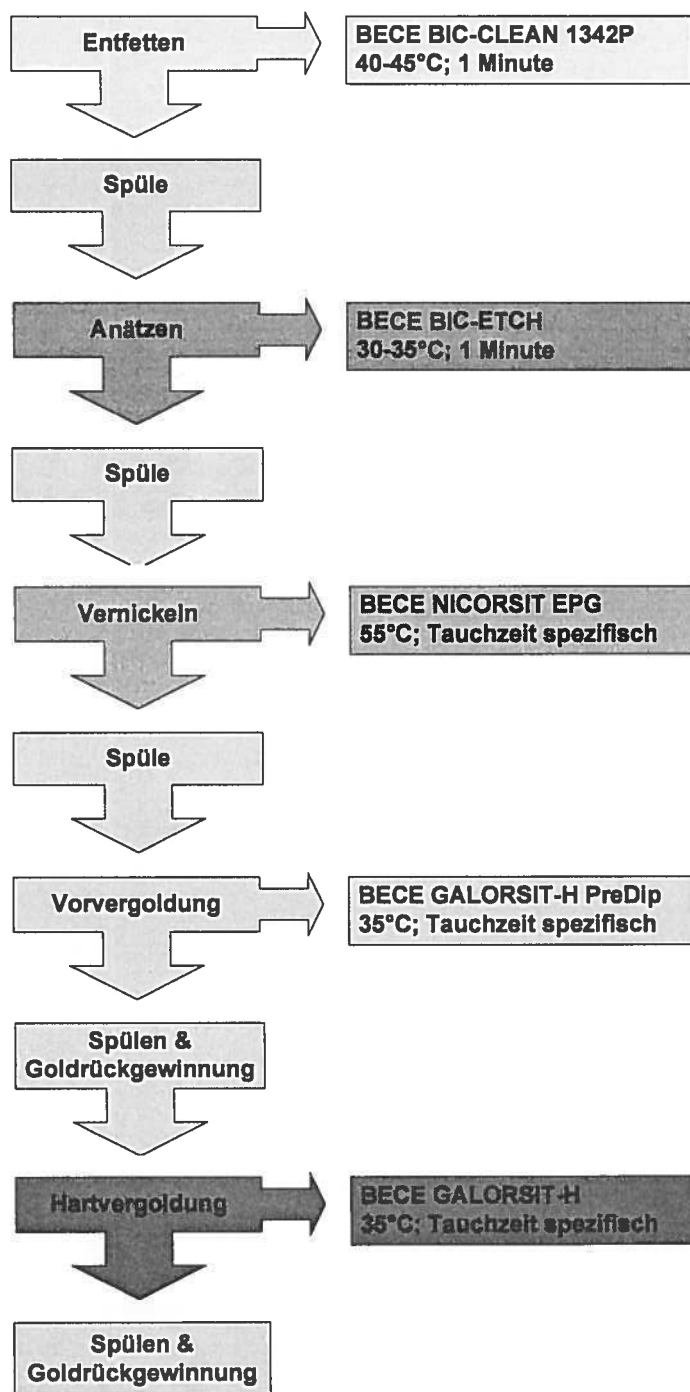
2. Anlagenausrüstung:

Die Anlagenteile und die Arbeitswannen, die mit **BECE NiCORSIT EPG** in Kontakt kommen, sollten bestehen aus:

- Polyethylen (PE)
- Polypropylen (PPH)
- Teflon
- **Eine Absaugung** ist notwendig.
- **Eine Warenbewegung** ist notwendig.
- **Die Heizkörper** sollen aus Porzellan, Quarz oder Teflon sein.
Temperaturbegrenzung auf 70°C mit genauer Temperaturregelung.
- **Filtration** ist vorzusehen, zur Flutung der Badlösung und zur Reinigung des Elektrolyten.
Filterkerzen aus PPH; 5 oder 10 µm Porenweite.
- **Die Gleichrichter** sollten stufenlos regelbar, und **mit Ampereminutenzähler** ausgerüstet sein.
- **Anoden:**
 - Platten aus Elektrolytnickel oder S-Nickel
 - Pellets oder Abschnitte von Elektrolytnickel oder S-Nickel in Titananodenkörben.
 - Die Plattenanoden und die Titananodenkörbe müssen mit Polypropylenbeuteln eingehüllt sein.

Technisches Datenblatt BECE NICORSIT EPG

3. Arbeitsablauf:



Technisches Datenblatt BECE NiCORSIT EPG

4. Badansatz:

BECE NiCORSIT EPG (Volumen 100 Liter):

- **BECE NiCORSIT EPG make-up:** 30,0 Kg
das Ansatzsalz wird in heißem DI-Wasser aufgelöst und sicherheitshalber mit Aktivkohle gereinigt.
(Beachten Sie hierzu unser Technisches Datenblatt **BECE Aktivkohle EPG**)
- **BECE NiCORSIT EPG Leveler:** 4,0 Liter
- **BECE NiCORSIT EPG Brightener:** 4,0 Liter
- **Di-Wasser:** auf Sollvolumen auffüllen

Den **BECE NiCORSIT EPG** Elektrolyten gut mit Di-Wasser vermischen.
Anschließend sollte der pH-Wert kontrolliert und ggf. eingestellt werden.

5. Arbeitsbedingungen:

| <u>Parameter:</u> | <u>Sollwerte:</u> | <u>Arbeitsbereiche:</u> |
|---------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|
| • Nickel: | 55,0 g/l | 50 – 60 g/l |
| • Chlorid: | 30,0 g/l | 25 – 35 g/l |
| • Borsäure: | 30,0 g/l | 25 – 40 g/l |
| • pH-Wert: | 4,0 | 3,8 – 4,2 |
| • Temperatur: | 55°C | 50 – 60°C |
| • Stromdichte: | 3,0 A/dm ² | 2,0 – 4,0 A/dm ² |
| • Baddichte: | 1,16 – 1,17 g/cm ³ | |
| • Elektrolysezeit: | 0,6 µm/min bei 3,0 A/dm ² | |

6. Elektrolyt-Instandhaltung:

- Analyse des Gehaltes an **Nickel:** AVK-042
- Analyse des Gehaltes an **Chlorid:** AVK-044
- Analyse des Gehaltes an **Borsäure:** AVK-043

1,0 kg des BECE NiCORSIT EPG make-up pro 100 Liter Nickelbad erhöhen den

- Gehalt an **Nickel:** um 1,92 g/l
- Gehalt an **Chlorid:** um 1,06 g/l
- Gehalt an **Borsäure:** um 1,00 g/l

Wenn nach der Korrektur mit **BECE NiCORSIT EPG make-up** noch Borsäure fehlen sollte, kann mit **BECE NiCORSIT BS** ergänzt werden.

• **Korrektur des pH-Wertes:**

- Zu hoher pH-Wert wird mit verdünnter Schwefelsäure korrigiert.
- Zu niedriger pH-Wert wird mit verdünnter Natronlauge oder mit Nickelcarbonat korrigiert.

Technisches Datenblatt BECE NiCORSIT EPG

Verbrauchswerte:

Der Verbrauch der einzelnen Zusätze ist stark von der Verschleppung abhängig. Am sinnvollsten ist es, den Badzustand mit Hilfe der Hullzelle zu prüfen. Bei Bedarf, kann eine Hullzellenprüfvorschrift bei BECE angefragt werden.

Beim Nachlassen des Glanzes und/oder der Duktilität wird mit **BECE NiCORSIT EPG Brightener** korrigiert. Wenn die Duktilität durch Zugabe von **BECE NiCORSIT EPG Brightener** nicht verbessert werden sollte, ist eine Behandlung mit BECE Aktivkohle EGP vorzunehmen.

BECE NiCORSIT EPG Leveler wird nur zugesetzt, wenn Pittings auftreten, oder wenn das Hullzellenblech bei Zugabe von **BECE NiCORSIT EPG Leveler** Verbesserung von Glanz und Tiefenstreuung aufweist.

Soll die Härte des abgeschiedenen Nickelniederschlages erhöht werden, so kann dies über die Zugabe des Zusatzes **BECE NiCORSIT EPG Wet-S** erfolgen.

Hierzu muss in den Ansatz 60ml/l **BECE NiCORSIT EPG Wet-S** zudosiert werden.

7. Verpackung und Lagerung:

- **BECE NiCORSIT EPG make-up (Salzmischung):**

- 25 Kg Deckelfass
 - 120 Kg Deckelfass

- **BECE NiCORSIT EPG BS:**

- 25 Kg Deckelfass

- **BECE NiCORSIT EPG Leveler**

- 5 Kg Kanister
 - 20 Kg Kanister
 - 200 Kg Fass

- **BECE NiCORSIT EPG Brightener**

- 5 Kg Kanister
 - 20 Kg Kanister
 - 200 Kg Fass

- **BECE NiCORSIT EPG Wet-S**

- 20 Kg Kanister
 - 200 Kg Fass

- Aufbewahrung nur in Originalgebinden bei Temperaturen zwischen 10 °C und 30 °C.
- Behälter immer verschlossen halten.
- Behälter nicht direkter Sonneneinstrahlung aussetzen.

| |
|---|
| <p>Technisches Datenblatt BECE NiCORSIT EPG</p> |
|---|

8. Abwasserbehandlung:

Die örtlichen Vorschriften über die Grenzkonzentration sind einzuhalten.

Behandlungsempfehlung:

Durch Einstellen des pH-Wertes von 9,5 – 10,5 mit Natronlauge oder Kalkmilch lässt sich das Nickel gut ausfällen.

Anmerkung:

Dieses Datenblatt soll der Beratung dienen und wurde nach unserem heutigen Wissensstand erstellt. Da jedoch die vorschriftsmäßige Anwendung unserer Produkte nicht unserem Einfluss unterliegt, können wir nur die Haftung für die einwandfreie Qualität der Produkte zum Zeitpunkt der Anlieferung übernehmen. Gewährleistungs- und Schadensersatzansprüche nach Weiterverarbeitung unserer Produkte bestehen nicht. Wir bieten Ihnen bei Problemen in der Anwendung unserer Produkte gern die Beratung durch unseren technischen Kundendienst an.

BECE Leiterplatten-Chemie GmbH
Industriepark Soonwald 6

D-55494 Rheinböllen

Tel.: +49 (0) 6764 / 96 11 01
Fax: +49 (0) 6764 / 96 11 03
E-mail: service@bece-chemie.de
www.bece-chemie.de